JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 87.

LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des siebenundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(20. Dezember 1912.)

Seite

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

I. J. Bredt: Über neue Darstellungsweisen der Camphonensäure (γ-Lauronolsäure) und deren Beziehungen zur Laurolensäure (Lauronolsäure) 1

II. J. Bredt und August Amann: Über eine neue Darstellungsweise der Laurolensäure (Lauronolsäure) aus Bromcamphonansäure und über die Zersetzung der Camphansäure im elektrischen Rückflußerhitzer unter vermindertem Druck 12

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CII. R. von Walther und H. Roch: Zur Kenntnis der Thiazole 27

J. Tröger und W. Kroseberg: Über Arylsulfon-α,α-dihalogenacetonitrile, RSO_2CX_2CN und über eine eigenartige Reduktion solcher Halogenverbindungen 67

D. Vorländer: Was sind Basen und Säuren? 84

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

118. Ernst Mohr: Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und das Pasteursche Prinzip 91

Ernst Deussen: Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über Rotationsdispersion 96

265000

Drittes Heft.

(4. Januar 1913.)

Seite

Fritz Reitzenstein und Franz Andre: Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-Naphtazins 97

G. Schultz und G. Rohde: Über Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 und Phthalsäureanhydrid . 119

C. Thomae: Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile 142

C. Thomae: Zur Kenntnis der Pflanzenfette 144

Viertes und fünftes Heft.

(7. Februar 1913.)

C. Graebe: Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie 145

Hugo Ditz: Über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat und im Aragonit 208

Franz Kunckell und Georg Ulex: Rationelle Darstellung einiger Benzolhomologen. (Abhandlung II) 227

Joh. Plotnikow: Bemerkung zu der Berichtigung von Herrn Ernst Deussen 236

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913 237

Sechstes Heft.

(27. Februar 1913.)

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CIII. W. König und R. Schreckenbach: Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β-Stellung nicht substituierten Pyrrolrings 241

R. Escales und H. Koepke: Destillation und Sublimation von Ammoniumsalzen unter vermindertem Druck. . . 258

Richard Meyer: „Was sind Basen und Säuren?“ . . . 280

J. Marek: Ein von innen elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische Analyse 287

000389

Siebentes, achtes und neuntes Heft.

(1. April 1913.)

Seite

J. Tröger und O. Beck: Über Arylsulfonacetone, Arylsulfonacetophenone und Cyanbenzylarylsulfone 289

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

J. Gadamer: 39. Über die Racemisation der Tropasäure und ihrer Ester; zugleich eine Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung 312

Hans von Liebig: Das Benzolproblem 393

Jaroslav Milbauer: Über einige Tetramethylammoniumverbindungen 397

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über die Kondensation des Dimethyl-α-resorcylsäurechlorides mit den Phenoläthern . . 403

F. Mauthner: Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren III 409

A. Benrath: Über das Benzilbenzoin 416

C. Thomae: Zur Kenntnis der Trockenerhitzung 423

Zehntes und elftes Heft.

(26. April 1913.)

Fred Bedford und E. Erdmann: Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren 425

Bror Holmberg: Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren. (I. Mitteilung) 456

Wl. Ipatiew: Synthese des Methans durch Katalyse . . 479

K. Brand und Th. Eisenmenger: Über die partielle Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege. III 487

Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino und P. Sachs: Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloiden Metallen auf Luminophore. (4. Mitteilung) 508

Zwölftes Heft.

(19. Mai 1913.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

119. Theodor Curtius: Über Hippenylisocyanat: $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO$ 513

G. Rohde und M. Tenzer: Über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion und Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 . 541

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der königl. Technischen Hochschule Stuttgart.

Hugo Bauer und Gustav Endres: Zur Kenntnis der Einwirkung von Brom auf fettaromatische Verbindungen 545

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

I. Über neue Darstellungsweisen der Camphonensäure (γ-Lauronolsäure) und deren Beziehungen zur Laurolensäure (Lauronolsäure);

von

J. Bredt.

Über die Konstitution der Lauronolsäure, welche im Jahre 1885 von Fittig und Woringer[1]) entdeckt wurde, ist man bis vor kurzem im ungewissen gewesen, ebenso über die Beziehung dieser Verbindung zu einer isomeren Säure, die früher von W. A. Noyes Isolauronolsäure oder γ-Lauronolsäure genannt wurde uud neuerdings, nach meinem Vorschlage, dem auch W. A. Noyes[2]) beigetreten ist, als Camphonensäure

[1]) Woringer, Inaug.-Diss., Straßburg 1885; Ann. Chem. 227, 7 (1885).

[2]) Am. Chem. Soc. 34, 177 (1912). Der Name Isolauronolsäure ist von verschiedenen Autoren auch für die Isocampholytsäure (β-Campholytsäure) in Anwendung gebracht worden. Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 563, für Lauronolsäure findet sich anderseits auch die Bezeichnung Allocampholytsäure (dies. Journ. 83, 400 (1911). Dadurch sind Verwechselungen in der Literatur bei Aschan (a. a. O., S. 499 und Semmler, Äther. Öle, III, S. 441 u. 448) entstanden, die für die Zukunft am sichersten durch eine Änderung der Nomenklatur auf Grund der heute mit Sicherheit bekannten Konstitutionen dieser Verbindungen vermieden werden können. Daß die Lauronolsäure-Nomenklatur nicht so bestehen bleiben kann, wie bisher, geht auch aus folgendem hervor.

Der Name Pseudolauronolsäure und Psendocampholacton wird von Lees und Perkin (Proc. Chem. Soc. 15, 23 (1999) der β-Campholyt-

bezeichnet wird. Wir kennen heute zwei Reihen von einbasischen ungesättigten Säuren, die sich von der Camphersäure ableiten. Zu der einen gehören die Camphonensäure und die Lauronolsäure, — letztere würde als ungesättigte Verbindung besser Laurolensäure heißen, — beide enthalten noch das am tertiären Kohlenstoff gebundene Carboxyl der Camphersäure. Die andere Reihe, mit einem Carboxyl in sekundärer Stellung, umfaßt die Campholytsäure und Isocampholytsäure (β-Campholytsäure).

Die Konstitutionsbeziehungen, welche früher[1]) zwischen den damals als Lauronolsäure, Isolauronolsäure, Bihydrolaurolacton (Schmp. 32°) und Isobihydrolaurolacton (Schmp. 50°) benannten Verbindungen angenommen uud auf die verschiedene Stellung der Doppelbindung zurückgeführt wurden, haben sich nicht bestätigt. Wir wissen heute mit Bestimmtheit[2]), daß diese Verbindungen in keinem derartig einfachen Verhältnis zu

---

säure, dem Einwirkungsprodukt von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid gegeben. Am. Ch. Journ. 18, 687 (1896) findet sich bei Noyes für Camphonolsäure (VI) die Bezeichnung Oxylauronsäure oder Hydroxylauronsäure (Ber. 29, 2326 (1896). Nach Perkin, J. Chem. Soc. 73, 852, ist Isolauronsäure aber eine Ketonsäure, dadurch könnte man verleitet werden, Oxylauronsäure für eine Oxyketonsäure zu halten. Die Laurololsäure (XII) wird (Am. Chem. Soc. 34, 182 (1912) von A. Noyes Hydroxy Acid of Campholactone genannt und Ber. 33, 2944 (1900) heißt sie bei Tiemann und Tigges Oxydihydrolauronolsäure, die zugehörige Aminoverbindung heißt dagegen hier Aminolauronolsäure.

Das Camphonololacton (VII), Schmp. 161°, wird Am. Chem. Soc. 31, 278—281 Isocampholacton genannt. Derselbe Name Isocampholacton ist aber auch dem aus Nitrosocamphonololactam dargestellten Lacton vom Schmelzpunkt 32°, welches wahrscheinlich in die Laurolanreihe gehört, gegeben worden und außerdem noch einem in die Campholytreihe gehörigen Lacton von Perkin und Thorpe (Semmler, Äther. Öle III, S. 447).

Die Laurolansäure (XI) wurde bisher Dihydrolauronolsäure genannt. Das Laurololacton (XIII) trägt den Namen Campholacton, obgleich es, wie wir jetzt wissen, die Kohlenstoffgruppierung des Camphers gar nicht mehr enthält. Ich hatte daher schon früher den Namen Bihydrolaurolacton dafür vorgeschlagen.

Alle diese Unstimmigkeiten rechtfertigen eine Vereinheitlichung der Nomenklatur in der von mir hier angegebenen Weise, wobei die Namen Lauronolsäure und Campholacton wegfallen.

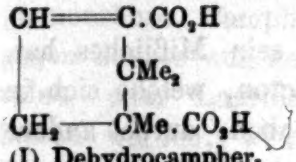
[1]) Ber. 35, 1290 (1902).

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 83, 400 (1911).

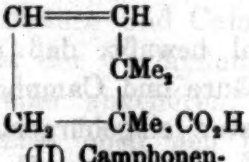
einander stehen, sondern eine verschiedenartige Atomgruppierung aufweisen, indem die Camphonensäure (II) (Iso- oder γ-Lauronolsäure) noch den gem. Dimethylrest der Camphersäure enthält, die Laurolensäure (X) (Lauronolsäure) aber nicht mehr. Die Camphonensäure (II) steht daher in naher Beziehung zur Dehydrocamphersäure (I) einerseits und zur Camphonon- und Camphonolsäure (VIII und VI) andererseits.

Im Folgenden gebe ich die Konstitutionsformeln für die bisher bekannten Hauptrepräsentanten dieser beiden Reihen von Verbindungen:

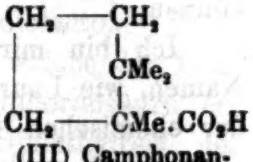
I. Camphonen- und Camphonanreihe.



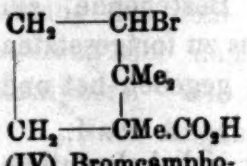
(I) Dehydrocamphersäure [1])



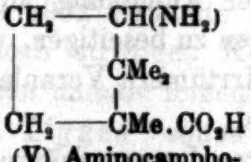
(II) Camphonensäure [2])



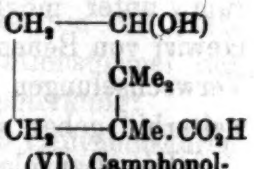
(III) Camphonansäure



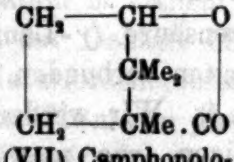
(IV) Bromcamphonansäure [3])



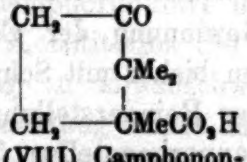
(V) Aminocamphonansäure [4])



(VI) Camphonolsäure [3])

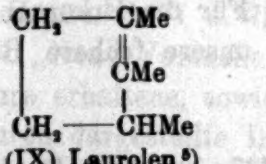


(VII) Camphonololacton [3])

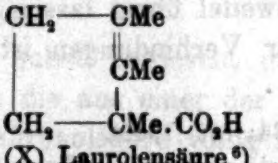


(VIII) Camphononsäure [5]).

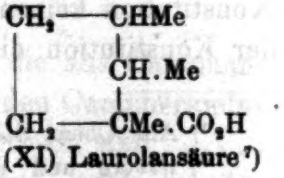
II. Laurolen- und Laurolanreihe.



(IX) Laurolen [5])



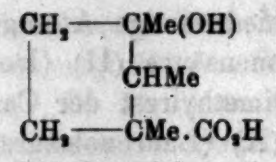
(X) Laurolensäure [6])



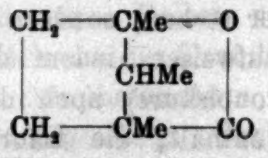
(XI) Laurolansäure [7])

---

[1]) Ber. 35, 1286 (1902).
[2]) Ber. 35, 1288 (1902); Chem. Centralbl. 1895, I. S. 51, 960, 1028.
[3]) Dies. Journ. [2] 84, 790—797 (1911).
[4]) Am. Chem. Journ. 16, 506 (1894).
[5]) Am. Chem. Soc. 34, 179 (1912).
[6]) Fittig u. Woringer, Ann. Chem. 227, 9 (1885).
[7]) Am. Chem. Soc. 34, 180 (1912).



(XII) Laurololsäure[1])



(XIII) Laurololacton.[2])

Die hier gebrauchten Bezeichnungen haben den Vorzug, daß man am Namen sofort erkennen kann, zu welcher gemeinsamen Klasse die Verbindungen gehören, daß ferner die charakteristischen Endsilben der Genfer Nomenklatur dabei zur Geltung kommen und daß bei der Registrierung die zusammengehörigen Verbindungen untereinander gestellt werden können.

Ich bin mir wohl bewußt, daß es sein Mißliches hat, Namen, wie Lauronolsäure und Campholacton, welche sich in der chemischen Literatur eingebürgert haben, durch andere ersetzen zu wollen, aber in diesem Falle handelt es sich darum, unter möglichster Anlehnung an das Bestehende, ein Gewirr von Benennungen zu beseitigen, welches zu fortgesetzten Verwechselungen und Irrtümern Veranlassung gegeben hat und weiterhin geben würde.

Die Laurolensäure (Lauronolsäure) läßt sich bekanntlich nach verschiedenen Methoden erhalten.[3])

Die Gewinnung der Camphonensäure (γ-Lauronolsäure) war dagegen bisher mit Schwierigkeiten verbunden, die besonders in ihrer Reindarstellung lagen.[4]) Wir werden im nachfolgenden experimentellen Teil zeigen, wie man die Camphonensäure aus der Dehydrocamphersäure durch glatt verlaufende Umsetzungen gewinnen kann, die zugleich über ihre Konstitution keinen Zweifel übrig lassen. Für die Erkenntnis der Konstitution dieser Verbindungen ist unsere frühere Be-

---

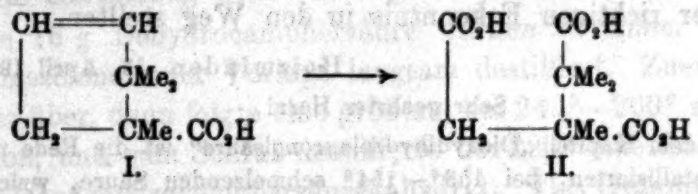
[1]) Am. Chem. Soc. 34, 182 (1912).

[2]) Fittig und Woringer, Ann. Chem. 227, 10 (1885); Bredt, Houben u. Levy, Ber. 35, 1291 (1902); dies. Journ. [2] 83, 402 (1911); Anmerk. W. A. Noyes, Am. Chem. Soc. 34, 62 (1912).

[3]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

[4]) Bredt, Houben u. Levy, Ber. 35, 1288 (1902); Noyes, Am. Chem. Journ. 16, 508 (1894); 17, 433 (1895); 18, 687 (1896); 35, 383 (1906); Am. Chem. Soc. 34, 174 (1912); Chem. C.-Bl. 1912, I, S. 1003; Tiemann u. Tigges, Ber. 33, 2944 (1900).

obachtung[1]) von grundlegender Bedeutung, daß sowohl Dehydrocamphersäure, wie die aus ihr durch Kohlensäureabspaltung entstandene Camphonensäure (I) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure Camphoronsäure (II) geben:



I. II.

Dasselbe Oxydationsprodukt bildet sich aus der Camphononsäure, Camphonolsäure und Camphonololacton.[2]) Dagegen konnte aus keiner der Verbindungen, welche der Laurolen- oder Laurolanreihe angehören, Camphoronsäure erhalten werden, weil diese eben den gem-Dimethylrest des Camphers nicht mehr enthalten. In unserer früheren Mitteilung aus dem Jahre 1902 handelte es sich um die Feststellung der damals noch strittigen Konstitutionsformel des Camphers. Wir machten damals folgende Bemerkung:

„Nach Angabe von Tigges[3]) sollen beide Lauronolsäuren (d. h. Camphonensäure und Laurolensäure) identisch sein und durch Oxydation in keinem Falle Camphoronsäure bilden. Bei Gelegenheit der Debatte über die Konstitution des Camphers auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig (1897) hatte bereits Tiemann jene Beobachtung seines Mitarbeiters gegen die Bredtsche Campherformel ins Feld geführt. Er sagte damals (Verhandl. der Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 69. Versammlung zu Braunschweig (1897), II. Teil, 1. Hälfte, S. 77 u. 78):

„Neue Versuche haben erwiesen, daß die aus Camphansäure erhaltene, sowie die aus einer der beiden Campheraminsäuren dargestellte Lauronolsäure völlig identisch sind ..... sie liefern weder bei der Oxydation in saurer, noch in möglichst neutraler, noch in alkalischer Lösung nur eine Spur Camphoronsäure."

---

[1]) A. a. O.
[2]) Dies. Journ. [2] 84, 798 (1911).
[3]) Ber. 33, 2947 u. 2952 (1900).

Darauf teilte Herr Dr. Tigges mir brieflich das Folgende mit, dem ich heute, nachdem auch die Konstitution der Laurolensäure (Lauronolsäure) aufgeklärt ist, um so lieber an dieser Stelle Raum gebe, als die lange Dauer unserer Untersuchung auch die Schwierigkeiten begreifen läßt, die sich damals der richtigen Erkenntnis in den Weg stellten.

Holzminden, 17. April 1902.

Sehr geehrter Herr!

In dem Kapitel „Dioxydihydrolauronolsäure" ist die Rede nur von der krystallisierten, bei 153°—154° schmelzenden Säure, welche wie vorher beschrieben, nur aus Lauronolsäure aus Camphansäure und Bromcamphersäureanhydrid erhalten wurde. Lediglich auf diese krystallisierte Dioxysäure bezieht sich der in demselben Kapitel (Seite 2952) ausgesprochene Satz: „Camphoronsäure ..... wurde in keinem Falle aufgefunden", das heißt, bei der weiteren Oxydation der krystallisierten Dioxysäure mit Chromsäure oder Salpetersäure.

Bei der Oxydation der γ-Lauronolsäure mit Salpetersäure ist die Camphoronsäure anfangs leider übersehen worden. Später habe ich bei der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation von γ-Lauronolsäure mit Sicherheit Camphoronsäure nachweisen können. Dieselbe wurde in die Anilsäure vom Schmp. 202°—203° übergeführt und als solche analysiert.

(— Hier folgt die Analyse —).

Daß ich mich damals, wenn auch nur bedingt, der Tiemannschen Formel bediente, erschien mir als meine Pflicht, da Tiemann seine Formel noch nicht für widerlegt hielt. Nachdem Ihnen nunmehr die Oxydation der γ-Lauronolsäure mit Permanganat zu Camphoronsäure gelungen ist, dürfte jeder Einwand gegen Ihre Campherformel beseitigt sein und dieselbe allgemein anerkannt werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Camphonensäure aus Dehydrocamphersäure

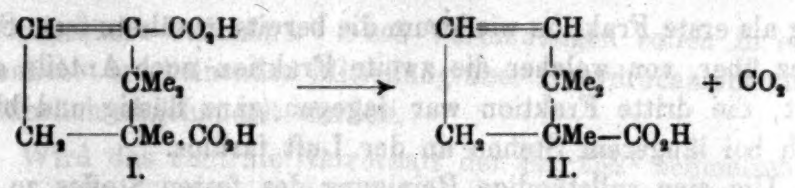
(mitbearbeitet von **Paul Levy** und **S. Link**).

a) Darstellung durch trockene Destillation.

Früher[1]) ist schon kurz erwähnt worden, daß Dehydrocamphersäure (I) bei der trockenen Destillation zum Teil in Camphonensäure (γ-Lauronolsäure) (II) und Kohlensäure zerfällt:

---

[1]) Ber. 35, 1288 (1902).



I. II.

Die Zersetzung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Je 16 g Dehydrocamphersäure wurden in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage langsam destilliert. Zuerst ging Wasser über, dann folgte eine größere, bei 240°—260° siedende Fraktion, und zum Schluß destillierte bei 280° eine feste gelbe Masse (Isodehydrocamphersäureanhydrid). Das Gesamtgewicht des Destillates betrug 11,1 g, es wurde folgendermaßen weiter verarbeitet.

Mehrere Destillate wurden vereinigt und mit Wasserdampf ausgeblasen. Dabei bleibt Isodehydrocamphersäure im Rückstand. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit wäßrigem saurem kohlensaurem Natron geschüttelt, um eine Trennung der sauren von den indifferenten Produkten zu bewirken. In der ätherischen Lösung waren kleine Mengen eines neutralen Körpers (Lactons?) enthalten, welcher den Sdp. 220°—225° zeigte. Aus der vom Äther getrennten alkalischen Lösung wurde die Camphonensäure mit Salzsäure gefällt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat abdestilliert. Es hinterblieb ein ziemlich dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, aus dem sich bei längerem Stehen feine federförmige Krystalle abschieden. Mechanische Trennung derselben von dem anhaftenden Öl war wegen ihrer geringen Menge nicht möglich. Eine teilweise Trennung ließ sich durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck bewerkstelligen; dabei wurde beobachtet, daß zunächst eine wachsartige, feste Substanz überging, der eine farblose flüssige Fraktion folgte. Die Siedepunkte der festen und flüssigen Fraktion liegen nur wenige Grade auseinander.

Um eine möglichst scharfe Scheidung in ein festes und ein flüssiges Destillat zu erreichen, wurden beide Fraktionen, jede für sich, unter Benutzung eines elektrisch heizbaren Vakuumapparates[1]) sehr langsam destilliert. In beiden Fällen

[1]) Bredt u. van der Maaren, Ann. Chem. 367, 354 (1909).

ging als erste Fraktion wiederum die bereits erwähnte feste Substanz über, von welcher die zweite Fraktion noch Anteile enthielt, die dritte Fraktion war dagegen ganz flüssig und blieb auch bei längerem Stehen an der Luft farblos.

Um eine vollständige Reinigung des festen Stoffes zu erreichen, wurde daraus das Calciumsalz hergestellt, welches in heißem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem.

Das mit Wasser aufgeschlämmte feste Produkt wurde mit einem Überschuß von kohlensaurem Calcium längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt und später mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Der überschüssige Kalk wurde durch Einleiten von Kohlensäure in der Hitze ausgefällt und dann mit der Lösung vor dem Abfiltrieren längere Zeit in der Kälte digeriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Erst bei starker Konzentration schied sich ein in derben Nadeln krystallisierendes Calciumsalz ab, die späteren Fällungen waren nicht mehr krystalliner Struktur, sondern voluminös. Durch wiederholtes Umlösen und Ausfällen in der Hitze ließ sich auch hieraus noch ein Teil in kompakten Krystallen gewinnen.

Die Analyse dieses Calciumsalzes wird später angegeben werden. Die aus dem Calciumsalz mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzte Camphonensäure wurde mit Äther aufgenommen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieb eine feste Substanz, die bei 130°—135° schmolz. Dieselbe ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in federförmigen Krystallen vom Schmp. 155°—156° erhalten.

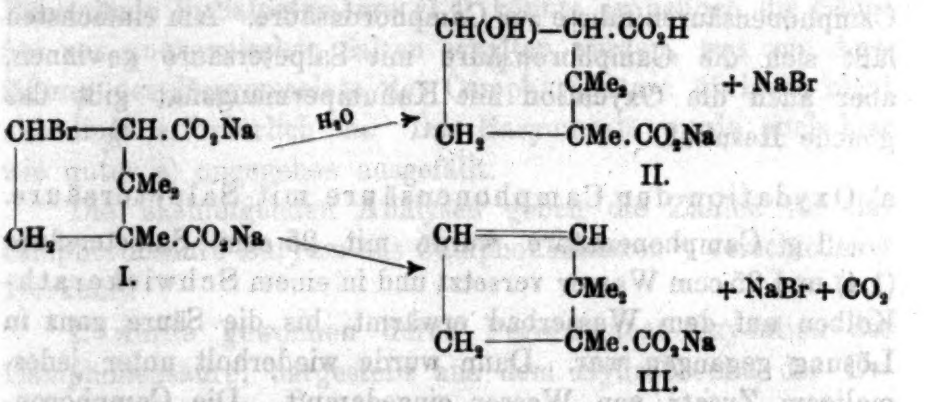
b) Darstellung der Camphonensäure aus Dehydrocamphersäurehydrobromid.

Wird Dehydrocamphersäure mit Bromwasserstoff behandelt, so entstehen cis- und cis-trans-Dehydrocamphersäurehydrobromid nebeneinander. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man mehr von der einen oder von der anderen stereoisomeren Verbindung.

Die cis-trans-Säure schmilzt bei 232°, der Schmp. der cis-Säure liegt bei 168°—170°. Durch Zinkstaub und Eisessig wird letztere zu cis-Camphersäure, erstere zu cis-trans-

Camphersäure reduziert. Diese Verbindungen sollen in einer demnächst erscheinenden Mitteilung über Dehydrocamphersäure ausführlich abgehandelt werden.

Wird das neutrale Natronsalz der bei 232° schmelzenden cis-trans-Säure (I) in wäßriger Lösung am Rückflußkühler gekocht, so entsteht in Hauptmengen eine Oxysäure (II) und bis zu 10% Camphonensäure (III), die sich durch Wasserdampfdestillation von ersterem trennen läßt.



Die Camphonensäure zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel Wasser den Schmp. 153°—154° und erwies sich als identisch mit der vorher besprochenen Säure und mit der Verbindung, welche Noyes[1]) aus der Aminocamphonansäure (Aminolauronsäure) und aus dem von uns zuerst dargestellten Nitrosocamphononlactam (Nitrosobihydrolaurolactam)[2]) erhalten hat. Die Camphonensäuren, welche aus der Dehydrocamphersäure nach den zwei verschiedenen Methoden dargestellt wurden, ergaben bei den Analysen ihrer Calciumsalze für Krystallwasser und Calciumgehalt unter einander übereinstimmende Zahlen, gleichfalls in Übereinstimmung mit den Angaben von Noyes.

Die Analysen (I) beziehen sich auf das durch trockene Destillation der Dehydrocamphersäure, (II) auf das aus dem Hydrobromid der Dehydrocamphersäure gewonnene Calciumsalz. Die Darstellung des Calciumsalzes (I) findet sich bereits früher unter a) beschrieben, das Calciumsalz (II) wurde ebenso

[1]) A. a. O.

[2]) Bredt, Houben und Levy, Ber. 35, 1291 (1902).

erhalten. Letzteres war aber im Gegensatz zu I sofort einheitlich und analysenrein.

I. 0,1295 g, 0,1855 g lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0061 g, 0,0093 g H_2O und gaben 0,0490 g, 0,0691 g $CaSO_4$.

II. 0,1492 g lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0072 g H_2O und gaben 0,0574 g $CaSO_4$.

$C_{16}H_{26}O_4Ca + 1$ aq. Gef. f. aq (4,95) I $-0{,}24$ $+0{,}06$ II $-0{,}12$ %
f. Ca (10.99) I $+0{,}14$ $-0{,}03$ II $+0{,}32$ „ .

Die Oxydation der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Camphonensäuren führte zur Camphoronsäure. Am einfachsten läßt sich die Camphoronsäure mit Salpetersäure gewinnen, aber auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt das gleiche Resultat.

a) Oxydation der Camphonensäure mit Salpetersäure.

1 g Camphonensäure wurde mit 25 ccm Salpetersäure (1,4) und 25 ccm Wasser versetzt und in einem Schwickerath-Kolben auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Säure ganz in Lösung gegangen war. Dann wurde wiederholt unter jedesmaligem Zusatz von Wasser eingedampft. Die Camphoronsäure, die als durchsichtige zähe Masse zurückblieb, wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von frisch umkrystallisiertem Barythydrat versetzt. Die Lösung blieb in der Kälte klar, beim Erwärmen fiel ein pulverförmiger Niederschlag aus, der heiß abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

b) Oxydation der Camphonensäure mit $KMnO_4$.

Camphonensaures Calcium wird in kaltem Wasser gelöst und bei Wasserbadtemperatur bis zur dauernden Rotfärbung mit Kaliumpermanganat versetzt. Der Überschuß des Oxydationsmittels wurde mit Alkohol entfernt und das vom Manganschlamm durch Absaugen auf der Nutsche befreite Filtrat bis auf wenige ccm eingedampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und vollständig zur Trockene verdampft. Durch Ausäthern entzog man demselben das entstandene Oxydationsprodukt. Die nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende ölige Substanz erwies sich als Camphoronsäure. Da die Camphoronsäure sehr schwer in Äther löslich ist, muß das Ausäthern sehr oft wiederholt werden.

Um dies zu vermeiden, kann man auch die nach beendeter Oxydation vom Manganschlamm abfiltrierte alkalische Lösung bis zur Trockene eindampfen und den trockenen Rückstand nach der Vorschrift von Bredt[1]) mit Salpetersäure (1,4) behandeln, wobei der größte Teil der anorganischen Salze ungelöst bleibt, während die Camphoronsäure in Lösung geht. Das Abfiltrieren erfolgt durch Hartfilter an der Saugpumpe. Durch wiederholtes Eindampfen und Lösen der trockenen Rückstände in Salpetersäure (1,4) konnte schließlich die Säure frei von anorganischen Salzen erhalten werden, was zur Ausfällung des Baryumsalzes der Camphoronsäure übrigens nicht unbedingt erforderlich ist. Das Baryumsalz wurde auch hier wie unter a) angegeben ausgefällt.

Die nachfolgenden Analysen geben die Zahlen für das camphoronsaure Baryum aus Camphonensäuren[2]) verschiedener Herkunft.

I. wurde gewonnen durch Permanganat-Oxydation der Camphonensäure, dargestellt aus dem Hydrobromid der Dehydrocamphersäure.

II. wurde durch Permanganatoxydation einer Camphonensäure erhalten, welche durch trockene Destillation der Dehydrocamphersäure entstanden war.

III. ist das Produkt der Permanganatoxydation einer Camphonensäure, welche nach dem Verfahren von Noyes[3]) aus Aminocamphonansäure (Aminolauronsäure) mit salpetriger Säure entstanden war.

I. 0,1693 g gaben 0,1393 g $BaSO_4$.
II. 0,2052 g gaben 0,1697 g $BaSO_4$.
III. 0,2024 g gaben 0,1675 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$. Gef. für Ba (48,87) I. — 0,49 II. — 0,25 III. — 0,21 %.

[1]) Ann. Chem. 292, 75 (1896).

[2]) Nach neueren Untersuchungen von A. Amann entsteht Camphonensäure in guter Ausbeute neben Camphonololacton (Schmp. 162°) durch trockene Destillation der Acetylierungsprodukte der cis-trans-Camphonolsäure [dies. Journ. [2] 84, 796 (1911)].

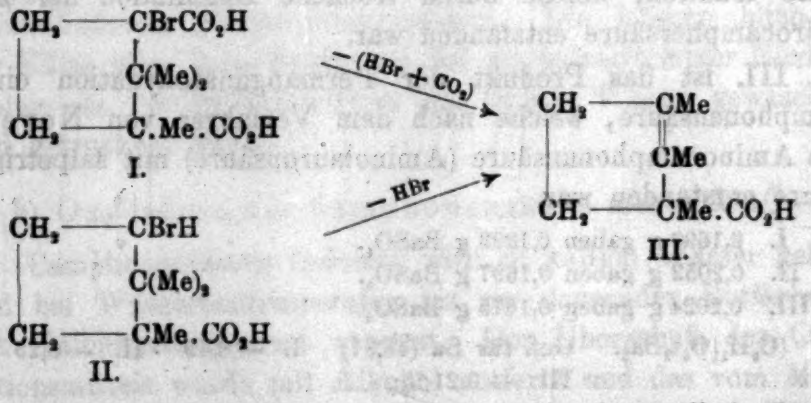
[3]) Am. Chem. Journ. 16, 508 (1894).

II. Über eine neue Darstellungsweise der Laurolensäure (Lauronolsäure) aus Bromcamphonansäure und über die Zersetzung der Camphansäure im elektrischen Rückfluß-erhitzer unter vermindertem Druck;

von

J. Bredt und August Amann.

Bekanntlich entsteht die ungesättigte Laurolensäure (III) (Lauronolsäure von Woringer) nicht nur durch trockene Destillation der Camphansäure, sondern auch aus Brom- und Chlorcamphersäure (I) bzw. ihren Anhydriden bei der Behandlung mit Alkali unter Abspaltung von Kohlensäure und Halogenwasserstoff.[1]) Man konnte erwarten, daß die Bromcamphonansäure (II), welche sich von der halogen-substituierten Camphersäure (I) durch den Mindergehalt von 1 Mol CO_2 unterscheidet, unter gleichen Bedingungen dieselbe ungesättigte Laurolensäure (III) bilden würde. Die Analogie dieser Abspaltung und Umlagerungsreaktionen ergibt sich aus folgendem Schema:



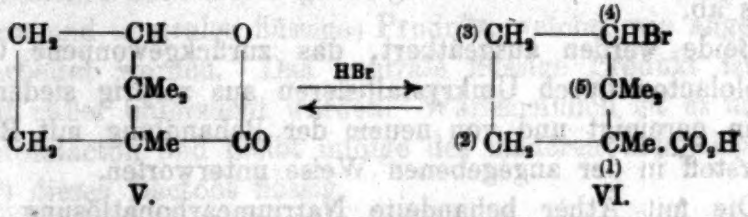
Die Voraussetzung ist von uns experimentell bestätigt worden; ferner werden wir zeigen, daß die aus Bromcamphonansäure (II) gewonnene Laurolensäure (III) ebenso wie die Woringersche Säure in ihrem Calciumsalz nur zwei und nicht, wie früher von Woringer und anderen Autoren angenommen wurde, drei Mol. Krystallwasser enthält. Wir

[1]) Ber. 27, 2112 (1894).

halten unsere früheren diesbezüglichen Angaben[1]) entgegen derjenigen von W. A. Noyes und Burke[2]) auf Grund weiterer, mit besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Analysen aufrecht. Die Reindarstellung der Laurolensäure bietet Schwierigkeiten infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit und in noch höherem Maße durch ihre Neigung zur Umwandlung in das isomere Laurololacton (Campholacton von Woringer). Wie man dieser Schwierigkeiten Herr werden kann, soll in nachfolgendem ebenfalls angegeben werden.

1. Darstellung der Laurolensäure (Woringerschen Lauronolsäure) aus Brom-4-camphonansäure.

Die Darstellung der Brom-4-camphonansäure (VI) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Camphonolacton (V) ist früher bereits von uns[3]) beschrieben worden. Der Vorgang dieser leicht rückläufig werdenden Reaktion ist der folgende:



V. VI.

Wird die Brom-4-camphonansäure (VI) mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, so löst sie sich klar auf. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, dabei bildet sich unter Abspaltung von Bromnatrium in Hauptmenge das Camphononolacton (V) zurück. Wird dagegen die Brom-4-camphonansäure mit Alkali gekocht, so lagert sie sich z. T. in die Laurolensäure (Woringersche Lauronolsäure) (III) um.

Will man eine größere Menge dieser Laurolensäure auf dem neuen Wege gewinnen, so kann man folgendes Verfahren einschlagen:

a) Darstellung der Bromcamphonansäure. 30 g Camphononolacton wurden mit 150 g bei 0° gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure durch Schütteln zur Lösung gebracht und 8 Tage lang in einer Druckflasche bei Zimmertemperatur

[1]) Dies. Journ. [2] 83, 395 (1911).
[2]) Am. Chem. Soc. 34, 178 (1912).
[3]) Dies. Journ. [2] 84, 797 (1911).

stehen gelassen. Nach ca. 12 Stunden bildeten sich in der Lösung schöne sternförmige Krystalle von Bromcamphonansäure, deren Menge nach 8 Tagen nicht weiter zunahm. Die derbe Krystallmasse wurde auf einem mit Sieblöchern versehenen Platinconus abgesaugt, zuerst mit wäßriger Bromwasserstoffsäure und dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

b) **Zerlegung der Bromcamphonansäure.** Da die Bromcamphonansäure sich beim Trocknen im Vakuum etwas unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt, so wurde sie in feuchtem Zustand ohne weitere Reinigung mit Wasser aufgeschlämmt zu einer siedenden Lösung von 30 g Na_2CO_3 in ca. 200 ccm Wasser zufließen gelassen. Durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen am absteigenden Kühler scheiden sich große Mengen von festem Camphonololacton und daneben kleine Mengen eines flüssigen, noch nicht näher untersuchten neutralen Produktes ab.

Beide werden ausgeäthert, das zurückgewonnene Camphonololacton durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt und von neuem der Behandlung mit Bromwasserstoff in der angegebenen Weise unterworfen.

Die mit Äther behandelte Natriumcarbonatlösung wird unter Eiskühlung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die abgeschiedene Laurolensäure sofort mit Äther aufgenommen.

Die Darstellung wurde einigemale in derselben Weise wiederholt und die gesamte, aus den einzelnen Versuchen gewonnene Laurolensäure im Vakuum destilliert; sie zeigte bei 15 mm den Sdp. 135°—138°. Das Destillat enthielt eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelb gefärbten, neutralen Produktes (wahrscheinlich unreines Laurololacton). Die Laurolensäure wurde daher nochmals in einer abgewogenen Menge Na_2CO_3 gelöst und nach dem Ausschütteln mit Äther durch eine berechnete Menge Säure unter Eiskühlung zerlegt. Die nunmehr durch Ausäthern gewonnene Laurolensäure war wasserhell, sie zeigte nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei 14,5 mm den konstanten Sdp. 135°—135,5° und war, wie die später im einzelnen anzugebenden Eigenschaften beweisen, mit den auf andere Weise dargestellten Laurolensäuren iden-

tisch. Verfuhr man zur Darstellung der Laurolensäure aus Bromcamphonansäure in der Weise, daß man letztere mit kaltem wäßrigen Natriumcarbonat in Lösung brachte und dann erst zum Sieden erhitzte, so war die Ausbeute weniger gut, sie betrug nur 2,5 g Säure aus 40 g Lacton, während bei dem oben geschilderten Verfahren 11 g Laurolensäure aus 60 g Lacton erhalten wurden.

0,2544 g gaben 0,6484 g CO_2 und 0,2044 g H_2O.

$C_9H_{14}O_2$. Gef. für C (70,08) — 0,56 H (9,15) — 0,22 %.

c) Verarbeitung der Mutterlauge von der Darstellung der Bromcamphonansäure. Die stark bromwasserstoffsaure Mutterlauge wird mit Eis versetzt und ausgeäthert. Beim Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein tief grün gefärbter Rückstand. Durch Kochen mit Natriumcarbonat schlägt die Farbe in Gelb um, es entstehen auch hier ungesättigte Laurolensäure, Camphononolacton und neutrales flüssiges Produkt, welche, wie angegeben, verarbeitet wurden. Das neutrale flüssige Produkt ist noch nicht näher untersucht worden. Warscheinlich ist es unreines Laurololacton und bleibt infolge des niederen Schmelzpunktes (50°) dieses Lactons flüssig.

2. Darstellung der Laurolensäure aus Chlorcamphersäureanhydrid.

Das Chlorcamphersäureanhydrid wurde aus Chlorcamphersäurechlorid, welches nach der von uns beschriebenen Methode[1]) gewonnen war, erhalten. 177,3 g dieses Chlorcamphersäureanhydrids wurden mit 96 g Na_2CO_3 in 800 ccm Wasser gelöst und 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Zu dem entstandenen Gemisch von Laurolensäure und camphansaurem Natrium wurde eine zur vollständigen Ausfällung ungenügende Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt. Es ließ sich dann durch Wasserdampfdestillation die Laurolensäure übertreiben, ohne daß Lactonbildung eintrat. Die Menge der entstandenen Laurolensäure vom Sdp. 133° bis 135° bei 13 mm betrug 18,1 g.

---

[1]) Ber. 45, 1425 (1912).

3. Darstellung der Laurolensäure durch Destillation der Camphansäure am Rückflußerhitzer unter vermindertem Druck.

Woringer[1]) hat gezeigt, daß seine Lauronolsäure (Laurolensäure) bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck in Campholacton (Laurololacton) übergeht. Es ist selbstverständlich, daß bei der Darstellung dieser Laurolensäure durch trockene Destillation der Camphansäure ebenfalls Laurololacton entstehen muß. Da sich die Laurolensäure unter vermindertem Druck aber ohne Lactonbildung destillieren läßt, so haben wir versucht, die Zersetzung der Camphansäure ebenfalls unter vermindertem Druck, und zwar am elektrisch geheizten Rückflußerhitzer bei einer gemessenen Temperatur auszuführen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Lactonbildung großenteils vermieden werden kann.

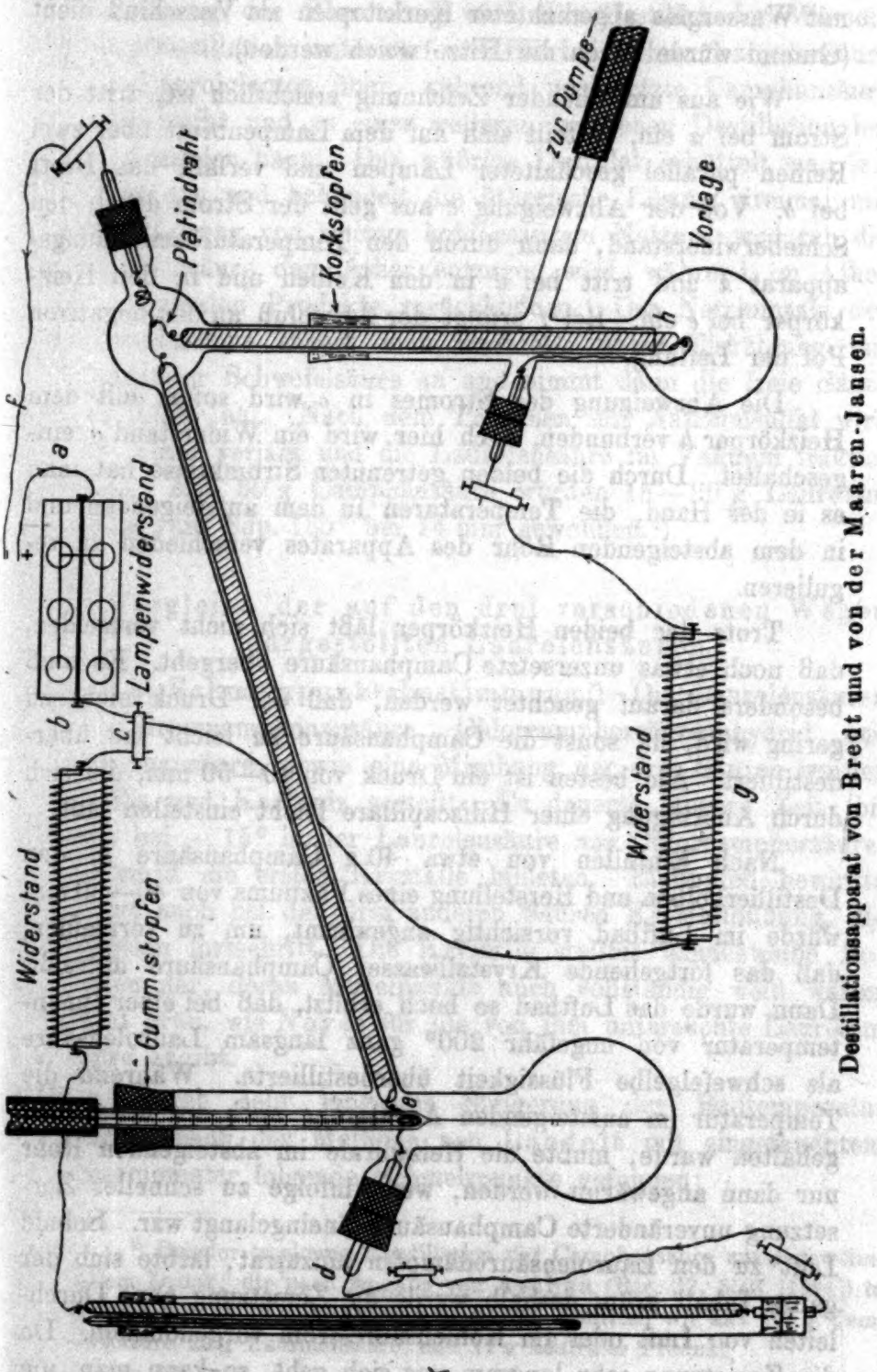
Der Zersetzungsapparat ist dem früher beschriebenen Vakuumdestillierapparat mit elektrisch heizbarer Abflußvorrichtung von Bredt und van der Maaren[2]) nachgebildet (siehe die Zeichnung S. 17). Das elektrisch heizbare Ansatzrohr des Destillierkolbens ist schwach nach oben gerichtet und bewirkt sowohl eine Vervollständigung der Camphansäurezersetzung, als auch ein Zurücklaufen der unzersetzten Camphansäure.

Diese Vorrichtung läßt sich mit einem Dephlegmator vergleichen, denn die neu entstandenen und niedriger siedenden Produkte der Zersetzung destillieren ab, während die noch unzersetzte Substanz in den Kolben zurückfließt. Am oberen Ende trägt dieses Rückflußrohr eine Kugel mit angeschmolzenem Tubus zur Einführung des Heizkörpers und Aufnahme des Kontaktes. Die Verbindung der Platindrähte wird in der kugelförmigen Erweiterung mittels einer Pinzette hergestellt. An diese Kugel ist ein zweites, senkrecht nach unten gehendes Rohr angeschmolzen und gleichfalls mit elektrisch heizbarer Spirale versehen. Dieses mündet in eine Vorlage, wobei ein

---

[1]) Ann. Chem. 227, 6 (1885), vergl. W. A. Noyes u. Burke, Am. Chem. Soc. 34, 179 (1912).

[2]) Ann. Chem. 367, 354 (1909).



Destillationsapparat von Bredt und von der Maaren-Jansen.

mit Wasserglas abgedichteter Korkstopfen als Verschluß dient (Gummi würde durch die Hitze weich werden).

Wie aus umstehender Zeichnung ersichtlich ist, tritt der Strom bei *a* ein, verteilt sich auf dem Lampenbrett über zwei Reihen parallel geschalteter Lampen und verläßt das Brett bei *b*. Von der Abzweigung *c* aus geht der Strom durch den Schieberwiderstand, dann durch den Temperaturbestimmungsapparat *k* und tritt bei *d* in den Kolben und in den Heizkörper bei *e* ein. Bei *f* erfolgt der Anschluß an den negativen Pol der Leitung.

Die Abzweigung des Stromes in *c* wird sofort mit dem Heizkörper *h* verbunden, auch hier wird ein Widerstand *g* eingeschaltet. Durch die beiden getrennten Stromkreise hat man es in der Hand, die Temperaturen in dem aufsteigenden und in dem absteigenden Rohr des Apparates verschieden zu regulieren.

Trotz der beiden Heizkörper läßt sich nicht vermeiden, daß noch etwas unzersetzte Camphansäure übergeht. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß der Druck nicht zu gering wird, da sonst die Camphansäure zu leicht mit überdestilliert. Am besten ist ein Druck von 40—50 mm, der sich durch Anbringung einer Hilfscapillare leicht einstellen läßt.

Nach Einfüllen von etwa 40 g Camphansäure in den Destillierkolben und Herstellung eines Vakuums von 40—50 mm wurde im Luftbad vorsichtig angewärmt, um zu vermeiden, daß das fortgehende Krystallwasser Camphansäure mitreißt. Dann wurde das Luftbad so hoch erhitzt, daß bei einer Innentemperatur von ungefähr 200° ganz langsam Laurolensäure als schwefelgelbe Flüssigkeit überdestillierte. Während die Temperatur im aufsteigenden Ansatzrohr auch auf etwa 200° gehalten wurde, mußte die Heizspirale im absteigenden Rohr nur dann angewärmt werden, wenn infolge zu schneller Zersetzung unveränderte Camphansäure hineingelangt war. Sobald Luft zu den Laurolensäuredämpfen hinzutrat, färbte sich der ganze Inhalt grün; deshalb wurde die Zersetzung ohne Durchleiten von Luft oder im Kohlensäurestrom vorgenommen. Da die Zersetzung sehr langsam vor sich geht, so kann man, um Zeit zu sparen, zwei Apparate nebeneinander schalten. Nach

Beendigung der Zersetzung wird das Destillat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei gehen Laurolensäure und Laurololacton über, während unzersetzte Camphansäure zurückbleibt und zu einer weiteren trockenen Destillation benutzt werden kann. Das wäßrige Destillat schüttelt man mit Äther aus und behandelt die ätherische Lösung dreimal mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natron, wodurch die Laurolensäure dem Äther entzogen wird, während im Äther die neutralen Produkte zurückbleiben. Das Natriumsalz der Laurolensäure säuert man vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an und nimmt dann die freie Säure mit Äther auf. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther verjagt und die Laurolensäure im Vakuum fraktioniert. Aus 50 g Camphansäure wurden 18—20 g Laurolensäure vom Sdp. 135° bei 14 mm gewonnen.[1])

4. Vergleich der auf den drei verschiedenen Wegen dargestellten Laurolensäuren.

a) Schmelzpunktsbestimmung.[2]) Die Laurolensäuren aus Bromcamphonansäure, Chlorcamphersäureanhydrid und Camphansäure, sowie eine Mischung der drei Säuren wurden in Eis und Kochsalz gestellt. Es dauerte längere Zeit, bis sich bei — 15° in der Laurolensäure aus Chlorcamphersäureanhydrid die ersten Krystalle bildeten. Einimpfen bewirkte sofort auch bei den drei anderen Säuren Krystallbildung, die langsam fortschritt. Die Krystalle stellten schneeweiße Rosetten dar, deren Mittelpunkte auch vollständig weiß waren, nicht grün, wie Noyes für die von ihm untersuchte Laurolensäure angibt.

Durch sehr langsame Steigerung der Badtemperatur wurden nach der Methode von Landolt mit eingetauchtem Thermometer folgende Schmelzpunkte gefunden:

---

[1]) Bei der trockenen Destillation der Camphansäure unter gewöhnlichem Druck, die nach Angabe von Aschan (Ber. 27, 3507 [1894]) in Mengen von je 10 g vorgenommen wurde, erhielten wir aus 100 g Camphansäure 22 g Laurolensäure und 19 g neutrales Produkt.

[2]) Die Laurolensäure wurde zuerst von Eijkmann in festem Zustand erhalten.

Laurolensäure[1]) aus	1. Camphansäure	+ 5,5°—7°
	2. Bromcamphonansäure	+ 7° —8,5°
	3. Chlorcamphersäureanhydrid	+ 8,5°—10°
	4. Mischung der drei Säuren	+ 5,5°—7°.

b) Calciumsalz der drei Laurolensäuren.

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns angegeben, daß das laurolensaure (lauronolsaure) Calcium nicht, wie bisher angenommen wurde, drei, sondern nur zwei Mol. Krystallwasser enthält. Diese Feststellung erscheint von Wichtigkeit, weil da, wo es darauf ankommt, die Woringersche Lauronolsäure (Laurolensäure) zu identifizieren oder von anderen isomeren Säuren zu unterscheiden, oftmals Bezug auf dieses Calciumsalz genommen wird. Im Widerspruch dazu sagen nun W. A. Noyes und Burke[2]) in einer neuerdings erschienenen Abhandlung:

„Bredt states that he has obtained only two molecules of water of crystallisation, but our results show that the acid undoubtely contains three molecules. It loses a part of its water very readily at ordinary temperature and, unless analyzed as soon as dry, gives results varying from one to three molecules. A sample of the salt which had been exposed to the air for two hours on a warm day gave only 6,70% H_2O."

Dazu muß bemerkt werden, daß Noyes und Burke das Calciumsalz ebenso wie wir in der Hitze zur Abscheidung gebracht haben.

Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem und fällt aus, wenn die kalt gesättigte Lösung erhitzt wird. Je nach den Temperaturen, bei denen es abgeschieden wird, schwankt sein Wassergehalt und zwar so, daß das bei höherer Temperatur ausgefällte Salz etwas weniger Krystallwasser enthält, als das bei niederer Temperatur abgeschiedene. Wird die kalt gesättigte Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt, so scheidet sich ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser aus. Wird dagegen das Salz auf dem siedenden Wasserbade zur Abscheidung gebracht und

---

[1]) Eijkmann gibt als Schmelzpunkt + 13° an, Noyes (a. a. O.) + 6,5°—8°.

[2]) Americ. Chem. Soc. 34, 174 (1912).

heiß unter den später zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln abfiltriert, so enthält es weniger als 2 Mol. Krystallwasser. Läßt man letzteres fein gepulvert bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegen, so verwittert es nicht, wie Noyes und Burke angeben, sondern zieht Wasser an und zwar so lange, bis es 2 Mol. Krystallwasser enthält. Läßt man das wasserfreie, bei 110° getrocknete Salz an der Luft liegen, so nimmt es ebenfalls Wasser auf; wird über eine abgewogene Menge dieses getrockneten Salzes ein feuchter Luftstrom geleitet, so entspricht die Gewichtszunahme wiederum 2 Mol. Krystallwasser.

Darstellung des laurolensauren Calciums. Die Laurolensäure wird im Erlenmeyerkolben mit viel Wasser und reinem Calciumcarbonat 2—3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt und zur vollständigen Neutralisierung alsdann Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion zugegeben. Hierauf leitet man Kohlensäure bis zur eintretenden Rötung von blauem Lackmuspapier ein und erwärmt zur Zerlegung des Bicarbonates eine Stunde lang auf dem Wasserbade.

Nach Zugabe von so viel Wasser, daß sich das gesamte Kalksalz in der Kälte lösen konnte, ließen wir in einer Flasche 2 Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen. Dann wurde das unzersetzte Calciumcarbonat abfiltriert und an der Nutsche abgesaugt, bis das Waschwasser durch Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt wurde. Beim Erhitzen des Filtrates im Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade fiel das Kalksalz sofort in schönen schneeweißen, dendritisch verzweigten Nädelchen aus. Sobald die Krystallabscheidung nicht mehr sichtbar zunahm, wurde im Heißwassertrichter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft 3 Tage lang liegen gelassen. Das Filtrat von den Krystallen wurde dann im Vakuum bei ungefähr 35°—40° unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes so weit eingedampft, daß eben etwas Kalksalz sich auszuscheiden begann.

Dann wurde von neuem auf dem Wasserbade das Kalksalz wie vorher beschrieben in der Hitze ausgefällt und diese Operation mit der Mutterlauge wiederholt. Das Eindampfen auf dem Wasserbade an der Luft unter gewöhnlichem Druck

empfiehlt sich nicht, weil dabei das Calciumsalz unter Bildung von kohlensaurem Kalk sich schwach gelb färbt. Der kohlensaure Kalk setzt sich fest an den Glaswänden ab, löst sich in Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung. Die Zersetzung tritt wahrscheinlich unter Laurolenbildung ein.

Es ist daher zweckmäßig, das laurolensaure Calcium darauf zu prüfen, ob es klar von kaltem Wassser gelöst wird und mit Salzsäure nicht aufbraust.

Analysen des laurolensauren Calciums verschiedener Darstellung.

Wir haben schon früher[1]) darauf hingewiesen, daß das Calciumsalz sich bei höherem Erhitzen im offenen Tiegel gelb färbt und einen Geruch nach Caramel verbreitet, sodaß die Krystallwasserbestimmung nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausführbar war. Aus diesem Grunde haben wir eine neue Reihe von Wasserbestimmungen in der Anschütz-Kekuléschen Ente[2]) mit größeren Mengen Substanz unter Ausschluß von Luft im Wasserstoffstrom ausgeführt. Die dabei erzielten Resultate haben unsere früheren Angaben vollkommen bestätigt, sodaß ohne jeden Zweifel das lufttrockene laurolensaure Calcium nur zwei und nicht, wie bisher angenommen wurde, 3 Mol. Krystallwasser enthält.

Die Krystalle des in der Hitze abgeschiedenen laurolensauren Calciums haben wir, fein gepulvert, 2—3 Tage lang an der Luft liegen gelassen.[3]) Das lufttrockene Salz wurde in Mengen von ca. 1 g in der Anschütz-Kekuléschen Ente abgewogen und im siedenden Toluolbade auf ca. 110° erhitzt. Vor und während des Erhitzens ging durch die Ente ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoff hindurch, der vor dem Wägen wieder durch trockene Luft in der Kälte verdrängt wurde. Zur Kontrolle hängten wir noch ein Chlor-

[1]) Dies. Journ. [2] **83**, 398 (1911).

[2]) Ann. Chem. **228**, 303 (1885).

[3]) Bei sehr langem Liegen an der Luft färbt sich das Calciumsalz gelb, wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme, denn es nimmt langsam an Gewicht zu. Eine Verwitterung, wie solche nach Noyes und Burke a. a. O. sehr leicht bei Zimmertemperatur stattfinden soll, haben wir niemals wahrgenommen.

calciumrohr an, zur Aufnahme des abgegebenen Wassers. Unter diesen Versuchsbedingungen blieb das Calciumsalz fast weiß und gab schon nach dreistündigem Erhitzen sein ganzes Krystallwasser ab, ohne daß sich der karamelartige Geruch wahrnehmen ließ, welcher beim Erhitzen an der Luft auftritt. Zur Kalkbestimmung wurde von der gleichen krystallwasserhaltigen Substanz, in der das Wasser besonders bestimmt worden war, eine Probe im Platintiegel mit Schwefelsäure wiederholt abgeraucht und als Sulfat gewogen. Die Prozentdifferenzen, welche sich für 2 oder, wie bisher irrtümlich angenommen, für 3 Mol. Wasser ergeben, sind nebeneinander gestellt.

1. Laurolensäure, durch Zersetzung der Camphansäure unter vermindertem Druck gewonnen, das Calciumsalz aus heißem Wasser bei 85° abgeschieden, lufttrocken nach dreitägigem Liegenlassen eingewogen:

1,2700 g verloren im Wasserstoffstrom bei 110° im siedenden Toluolbad 0,1224 g H_2O.

0,3791 g krystallwasserhaltiges Salz gaben 0,1347 g $CaSO_4$.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq. (9,42) + 0,22, Ca (10,49) — 0,02 %.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ würde ergeben (13,50) — 3,86, Ca (10,02) + 0,45 %.

2. Laurolensäure aus Bromcamphonansäure, das Calciumsalz bei 50°—70° aus heißem Wasser abgeschieden, lufttrocken nach 2 Tagen eingewogen:

1,2544 g verloren im Wasserstoffstrom bei 110° 0,1211 g H_2O.

0,3777 g krystallwasserhaltiges Salz gaben 0,1334 g $CaSO_4$.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq. (9,42) + 0,23, Ca (10,49) — 0,08 %.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ würde ergeben (13,50) — 3,85, Ca (10,02) + 0,39 %.

Dasselbe Salz durch Verdunstenlassen in der Kälte abgeschieden und lufttrocken analysiert:

1,1302 g verloren im Wasserstoffstrom bei 110° 0,1101 g H_2O.

0,4036 g gaben 0,1432 g $CaSO_4$.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq. (9,42) + 0,32, Ca (10,49) — 0,03 %.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ würde ergeben (13,50) — 3,80, Ca (10,02) + 0,44 %.

3. Laurolensäure aus Chlorcamphersäureanhydrid, das Calciumsalz bei 85° aus heißem Wasser abgeschieden, nach dreitägigem Liegen an der Luft eingewogen:

1,4541 g verloren im Wasserstoffstrom bei 110° 0,1295 g H_2O.

0,4388 g, 0,4686 g gaben 0,1564 g, 0,1671 g $CaSO_4$.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq (9,42) — 0,51 %,
Ca (10,49) + 0,01, + 0,02 %.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ würde ergeben (13,50) — 4,59 %,
Ca (10,02) + 0,48, + 0,49 %.

Da das laurolensaure Calcium bei 100° ein Mol. Krystallwasser leicht verliert, worauf wir bereits früher hingewiesen haben, so war anzunehmen, daß ein aus siedendem Wasser oder annähernd bei 100° aus Wasser abgeschiedenes Salz weniger als 2 Mol. Krystallwasser enthalten würde, wenn man es möglichst schnell von adhärierendem Wasser befreit. Zu dem Versuch wurde Laurolensäure genommen, welche aus Chlorcamphersäureanhydrid dargestellt war.

1. Das Calciumsalz wurde bei 85° aus heißem Wasser abgeschieden, scharf abgesaugt und nach 16stündigem Liegen an der Luft analysiert:

1,3805 verloren bei 110° im Wasserstoffstrom 0,1130 g H_2O.
$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq (9,42) — 1,23 %.

2. Das aus heißem Wasser ausgeschiedene Calciumsalz wurde noch eine Stunde lang in der Lösung am Rückflußkühler erhitzt, schnell abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen und während der Nacht über Chlorcalcium gestellt:

1,0006 g verloren bei 110° im Wasserstoffstrom 0,0771 g H_2O.
$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Gef. für aq (9,42) — 1,72 %.

In beiden Fällen war also der Wassergehalt für 2 aq zu niedrig. Andererseits nimmt das bei 110° entwässerte Salz fast genau 2 Mol. Wasser auf, wenn man 10 Stunden lang einen feuchten Luftstrom überleitet und dann an trockener Luft liegen läßt.

0,9235 g bei 110° getrocknetes Salz nahmen 0,1032 g H_2O auf, entsprechend 10,06 % anstatt der berechneten 9,42 % = + 0,64 %.

Optische Drehungsbestimmungen der drei Laurolensäuren.

Von den drei vorher beschriebenen Laurolensäuren wurden die ersten Fraktionen der Kalksalze vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zerlegt und nach dem Ausäthern und Trocknen im Vakuum, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, destilliert. Wenn sich hierbei unter Gelbfärbung des Destillates noch etwas neutrales Produkt (Lacton) bildete, so wurde die Laurolensäure durch Zusatz einer abgewogenen Menge von Natriumcarbonat in wäßriger Lösung und Ausschütteln

mit Äther davon befreit, die Natriumcarbonatlösung dann mit einer berechneten Menge von Mineralsäure unter Eiskühlung zerlegt, die Laurolensäure ausgeäthert und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei 15—16 mm im Wasserstoffstrom destilliert. Das Destillat war farblos und löste sich vollständig in wäßrigem Natriumcarbonat. Die optische Drehung der in einem 25 mm Rohr befindlichen Säure wurde mit Hilfe eines Landoltschen Polarisationsapparates mit dreiteiligen Gesichtsfeld (Halbschattenapparat nach Lippich), der eine Ablesung von 0,01° gestattet, bestimmt.

1. Säure aus Chlorcamphersäureanhydrid[1]):

$$[\alpha]_D^{21^\circ} = + 195{,}2^\circ \ (D_{20^\circ} = 1{,}014).$$

2. Säure aus Bromcamphonansäure:

$$[\alpha]_D^{23^\circ} = + 194{,}0^\circ \ (D_{22^\circ} = 1{,}013).$$

3. Säure aus Camphansäure durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen:

a) $[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} = + 185{,}5^\circ \ (D_{20{,}5^\circ} = 1{,}009).$

b) $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 185{,}7^\circ \ (D_{20^\circ} = 1{,}016).$

c) $[\alpha]_D^{25^\circ} = + 181{,}3^\circ \ (D_{23^\circ} = 1{,}015).$

d) $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 185{,}5^\circ \ (D_{20^\circ} = 1{,}016).$

a) und b) waren nicht durch Kalksalz, sondern durch kohlensaures Natron und fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

c) war aus dem Kalksalz zurückgewonnene Säure. Ein kleiner Teil war in Lacton übergegangen.

d) war aus c) durch Behandeln mit kohlensaurem Natron zur Entfernung des Lactons gewonnen worden.

Nach Tiemann und Tigges schwankt die Drehung der aus Camphansäure durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gewonnenen Laurolensäure zwischen + 110° und 188°, Noyes und Burke[2]) geben diese Schwankung zu + 63° bis + 180° an und sind ebenso wie Tiemann der Ansicht, daß hier eine teilweise Inversion in die racemische Form stattgefunden habe. Wir konnten eine derartige Schwankung bei dem unter vermindertem Druck entstandenen Destillations-

---

[1]) Tiemann u. Tigges, Ber. 33, 2946 (1900) geben für die optische Drehung bei 19° + 199° an.

Noyes u. Burke (a. a. O.) geben $[\alpha]_D^{25^\circ} = + 187{,}7$ an.

[2]) A. a. O. S. 182.

produkt der Camphansäure nicht beobachten und sind der Meinung, daß die Bildung von Nebenprodukten bei der Zersetzungsdestillation, besonders unter gewöhnlichem Druck, die Ursache der von einander abweichenden Drehungen ist. Jedenfalls enthält das lufttrockene Kalksalz der Laurolensäure aus Camphansäure, mag sie nun unter gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck entstanden sein, zwei und nicht, wie Noyes und Burke angeben, 1,3 Mol. Krystallwasser.

Daß die Laurolensäure aus Camphansäure eine Inversion nicht erfahren haben kann, geht aus der eigenen Angabe von Noyes und Burke[1]) hervor, welche besagt, daß die daraus dargestellten Laurololactone immer die gleiche Drehung besitzen, auch wenn sie aus verschieden drehenden Laurolensäuren entstanden sind:

The Lactone has been obtained in various ways from acids having widely differing rotations, but neither the method of preparation nor the rotation of the acid from which it is prepared has any influence upon the rotation of the lactone. The lactone from inactive lauronolic acid has not been prepared, that would, of course, be inactive.

Demnach sollte das Lacton aus einer teilweise invertierten Laurolensäure von $[\alpha]_D = +63^0$ schwächer drehen als ein solches, welches seine Entstehung einer um das dreifache stärker drehenden Laurolensäure verdankt. Da solches nicht der Fall ist, so spricht dies gegen die Annahme einer Inversion der Laurolensäure.

---

[1]) A. a. O. S. 182.

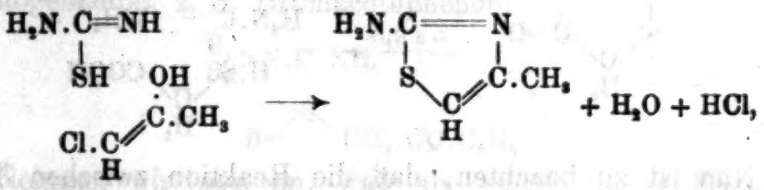
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CII. Zur Kenntnis der Thiazole;

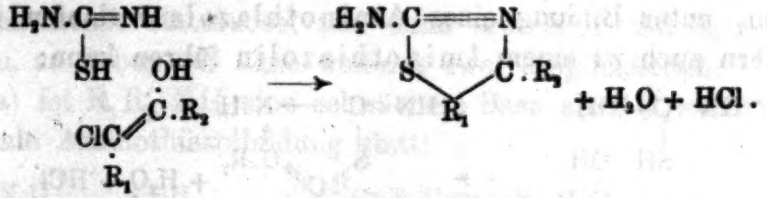
von

R. von Walther und H. Roch.

Die Einwirkung von α-Halogenaldehyden, -ketonen, -säuren usw. auf Thioharnstoffe[1]) gibt gut krystallisierende Basen, die sich nach Lange und Liebermann[2]) vom Aminothiazol oder Iminothiazolin[3]) ableiten. So verläuft nach Traumann[4]) die Reaktion zwischen Thioharnstoff und z. B. Chloraceton folgendermaßen:



oder ganz im allgemeinen:



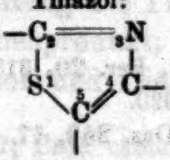
Den Nachweis, daß tatsächlich hierbei das Schwefelatom an der Ringbildung teilnimmt, erbrachten Andreasch[5]) und

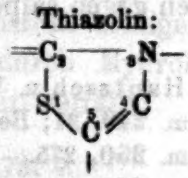
---

[1]) Ber. 6, 599; 8, 1261; 12, 595; Ann. Chem. 166, 383; 168, 133 u. a. m.

[2]) Ber. 12, 1588; Ann. Chem. 207, 121.

[3]) Zur Nomenklatur:

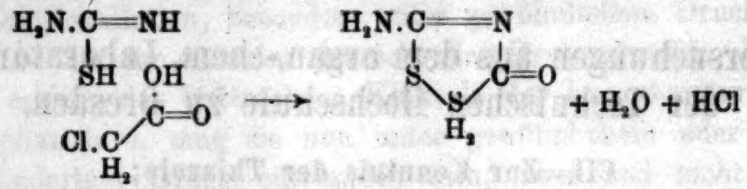
Thiazol: 

Thiazolin: 

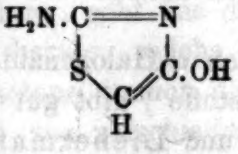
[4]) Ann. Chem. 249, 32.

[5]) Ber. 12, 1885.

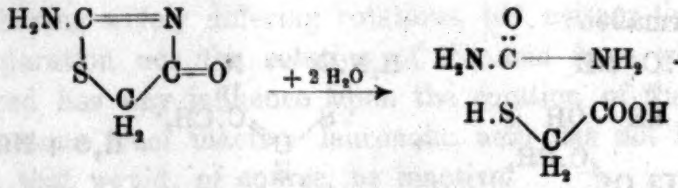
besonders Lange und Liebermann (a. a. O.): Das aus Chloressigsäure und Thioharnstoff nach der Gleichung:



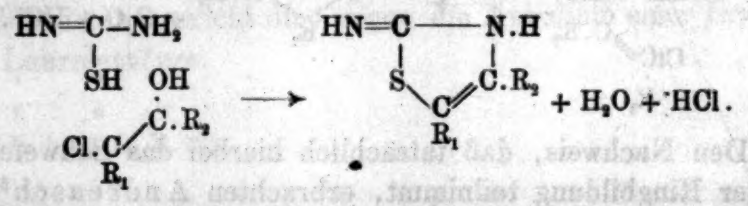
entstehende sogen. Thiohydantoin, das wir wohl richtiger als 4-Oxy-2-aminothiazol[1]):



auffassen müssen, ließ sich spalten in Harnstoff und Thioglykolsäure:



Nun ist zu beachten, daß die Reaktion zwischen Thioharnstoff und α-Chlorketon nicht notwendig, wie oben angegeben, unter Bildung eines Aminothiazols verlaufen muß, sondern auch zu einem Iminothiazolin führen kann:



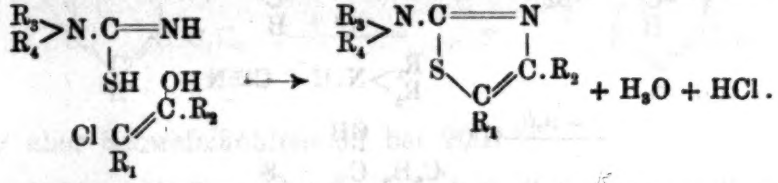
Daß dies jedoch nicht der Fall ist, sondern der resultierende Körper ein wahres Aminothiazol ist, konnten Traumann[2]), ferner Popp[3]), Wohmann[4]), Schatzmann[5]) u. a. durch die völlige Analogie mit einem aromatischen Amin in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure beweisen: Die Amino-

---

[1]) S. hierzu Hantzsch u. Weber, Ber. 20, 3180 f.
[2]) Ann. Chem. 249, 31; Ber. 21, 920.
[3]) Ann. Chem. 250, 275. [4]) Das. 259, 77.
[5]) Ann. Chem. 261, 12.

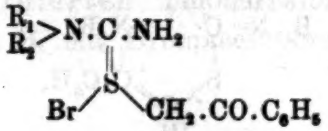
gruppe läßt sich in die Diazogruppe überführen und diese auf bekanntem Wege durch H, OH, Halogen usw. ersetzen.

Unzweifelhafte Aminothiazole müssen ferner aus asymmetrisch bisubstituierten Thioharnstoffen entstehen:



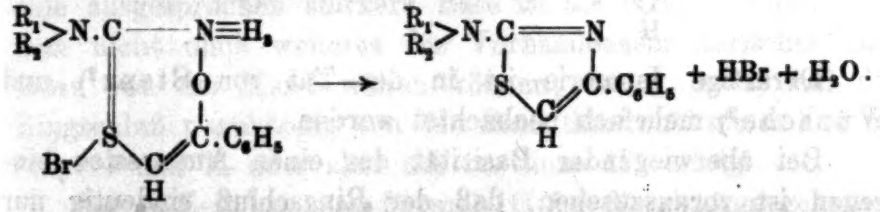
Solche Körper haben u. a. Dixon[1]) und Marchesini[2]) dargestellt, während Spica und Carrara[3]) z. B. aus as-Dimethylthioharnstoff und Bromacetophenon kein Aminothiazol, sondern Rhodanacetophenon und Dimethylamin erhielten. Dieses auffällige Verhalten wird erklärlich, wenn wir uns folgenden Reaktionsverlauf denken:

Zunächst addiert der Schwefel des Thioharnstoffs das α-Halogenketon, z. B. Bromacetophenon:



Nehmen wir nun an, daß als zweite Phase Enolsalzbildung, und zwar mit dem stärker basischen Aminrest des Thioharnstoffs stattfindet, und dann erst HCl und H_2O austreten, so haben wir ohne weiteres zwei Möglichkeiten:

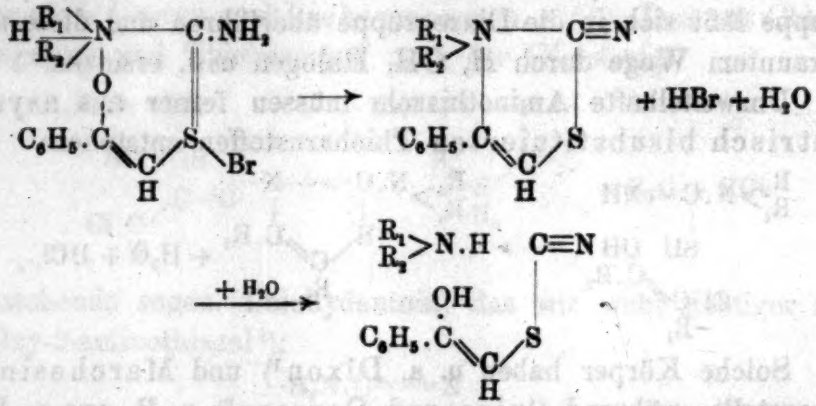
a) Ist $R_1R_2.NH$ eine schwächere Base als NH_3, so findet normale Aminothiazolbildung statt:



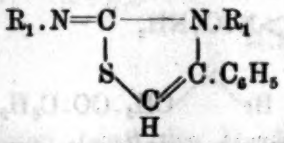
b) Ist R_1R_2NH eine stärkere Base als NH_3, also z. B. Dimethylamin, so kann der Austritt von Wasser und Salzsäure nur unter Aufspaltung des Thioharnstoffs erfolgen, und es entsteht ein Zwischenprodukt, das durch Hydrolyse sofort in Rhodanacetophenon und Dialkylamin zerfällt:

---

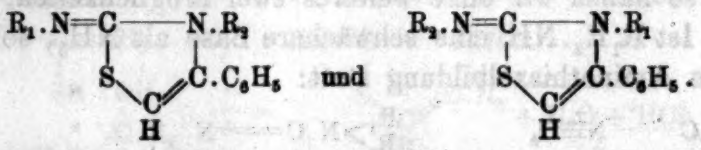
[1]) Soc. 71, 617; Proc. chem. soc. 173, 6.
[2]) Gazz. 23, [2] 489. [3]) Gazz. 19, 422.



Wie hier, so bewährt sich die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufes bei der Anwendung auf symmetrisch disubstituierte Thioharnstoffe der Form: $R_1.HN.CS.NHR_2$. Wählen wir als zweite Komponente wieder Bromacetophenon, so kann zwar, wenn R_1 und R_2 gleich sind, wie es in den weitaus meisten Fällen tatsächlich ist[1]), nur das eine Iminothiazolin



entstehen; sind jedoch R_1 und R_2 verschieden und in ihrer Basizität annähernd gleich, so sind folgende zwei isomere Formen möglich:



Derartige Isomerie ist in der Tat von Stenz[2]) und Wünsche[3]) mehrfach beobachtet worden.

Bei überwiegender Basizität des einen Aminrestes hingegen ist vorauszusehen, daß der Ringschluß eindeutig nur nach diesem zu erfolgen wird; und wirklich konnte dies in der nachfolgenden Arbeit an zwei Beispielen bestätigt werden.

Die Frage, welcher Aminrest sich an der Ringbildung

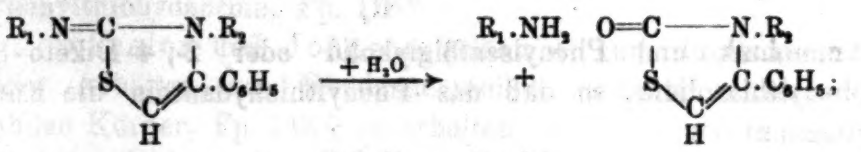
---

[1]) Ann. Chem. 207, 123; 249, 49; 265, 114; Compt. rend. 139, 1031 usw.

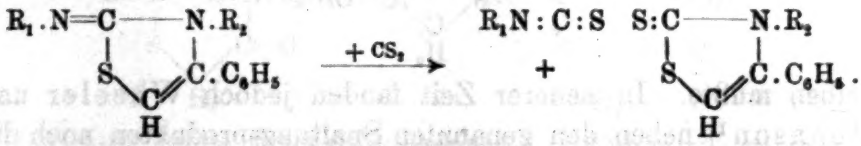
[2]) Dissertation, Dresden 1899, S. 34.

[3]) Dissertation, Dresden 1901, S. 42, 47, 49.

beteiligt, kann im Zweifelsfalle durch Abspalten der Iminogruppe gelöst werden; dazu dient entweder konz. HCl bei 200°[1]), z. B.:

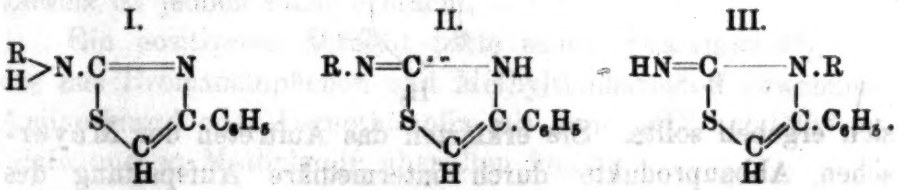


oder aber Schwefelkohlenstoff bei 200°[2]):



Solche Spaltungen gehen meist sehr glatt, und wenn die eine Methode versagt, führt fast stets die andere zu dem gewünschten Resultat.

Schwieriger ist die Frage nach der Konstitution der aus monosubstituierten Thioharnstoffen gebildeten Thiazole; hier sind z. B. mit Bromacetophenon schon drei Möglichkeiten gegeben:

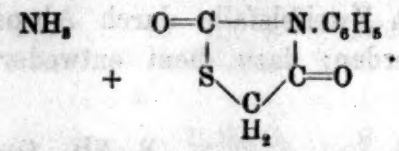


Fall III ist als wahrscheinlich anzusehen, wenn $R.NH_2$ eine ausgesprochen stärkere Base ist als NH_3. Jedoch wird man nicht ohne weiteres das Vorhandensein sterischer Einflüsse von der Hand weisen können, derart etwa, daß der Ringschluß unabhängig von den Basizitätsverhältnissen nur im Sinne I und II oder aber nur im Sinne III erfolgt.

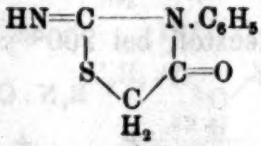
Lange Zeit hat man Formel III für die richtige gehalten, und zwar auf Grund einer Arbeit Paul J. Meyers[3]); dieser vermochte das aus Chloressigsäure und Phenylthioharnstoff resultierende Phenylthiohydantoin[4]) durch Kochen mit Salzsäure zu spalten in:

---

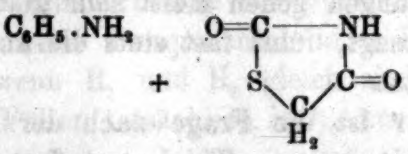
[1]) Vgl. Ann. Chem. 249, 42. [2]) Das. 262, 48.
[3]) Ber. 14, 1659. [4]) Ber. 10, 1965.



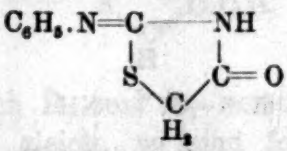
Ammoniak und Phenylsenfölglykolid oder 2-, 4-Diketo-3-phenylthiazolidin, so daß das Phenylthiohydantoin die Konstitution:



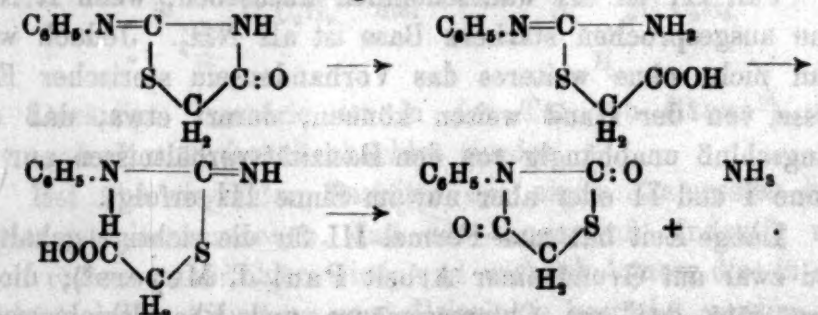
haben mußte. In neuerer Zeit fanden jedoch Wheeler und Johnson[1]) neben den genannten Spaltungsprodukten noch die Körper:



Anilin und Senfölessigsäure oder 2-, 4-Diketothiazolidin, woraus ihrer Ansicht nach die Konstitution



sich ergeben sollte. Sie erklärten das Auftreten der Meyerschen Abbauprodukte durch intermediäre Aufspaltung des ganzen Thiazolkerns im folgenden Sinne:

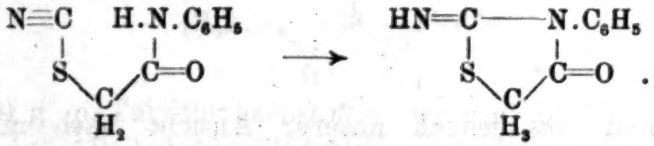


Man muß jedoch einwenden, daß auf diesem Wege auch die Meyersche Phenylthiohydantoinform die Wheeler-Johnsonschen Spaltungsprodukte liefern könnte. Aber Wheeler und Johnson stützen sich auf folgendes:

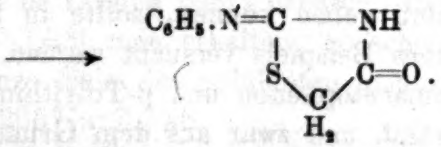
[1]) Amer. Chem. J. 28, 121; Centr. Bl. 02 II, 792.

Schon Rizzo[1]) und Frerichs und Beckurts[2]) hatten aus Rhodanacetanilid durch Erhitzen denselben Körper bekommen wie Meyer aus Chloressigsäure und Phenylthioharnstoff, das Phenylthiohydantoin, Fp. 178°.

Wheeler und Johnson gelang es nun, durch vorsichtiges Arbeiten aus Rhodanacetanilid zunächst einen sehr labilen Körper, Fp. 148°, zu erhalten, der sich nach folgender Reaktion bilden soll:

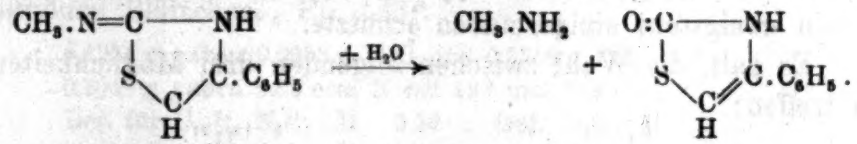


Dieses labile Phenylthiohydantoin konnten sie wiederum in eine stabile Form umlagern, die mit dem Meyerschen Produkt identisch sein soll:



Diese Theorie klingt zwar sehr einleuchtend, ein wirklicher Beweis ist jedoch nicht erbracht.

Ein positiveres Resultat hatte schon Traumann[3]), der das aus Bromacetophenon und Methylthioharnstoff gewonnene Aminothiazol oder Iminothiazolin mit konz. HCl auf 220° erhitzte und so Methylamin abspalten konnte:

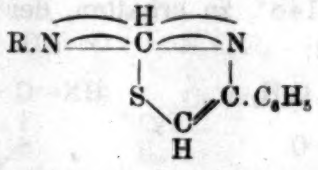


Es gelang Traumann jedoch nicht, auch das zweite Spaltungsprodukt zu isolieren, und infolgedessen kann obige Formel nicht mit voller Sicherheit als richtig angenommen werden.

Eine vollständige Aufklärung darüber, in welchem Sinne bei monosubstituierten Thioharnstoffen der Ringschluß zum Thiazol bzw. Thiazolin erfolgt, ist also bisher von keiner Seite erbracht worden. Wahrscheinlich muß, wie gesagt, diese

[1]) Gaz. chim. 23, I, 356.
[2]) Arch. Pharm. 238, 615.
[3]) Ann. Chem. 249, 43.

Frage je nach den Basizitätsverhältnissen von Fall zu Fall entschieden werden. Sollte aber der Ringschluß nach dem Ammoniakrest zu erfolgen, so war es fraglich, ob ein Aminothiazol oder ein Iminothiazolin resultierte. Am einfachsten ist es zwar nach Traumann[1]), Naef[2]) u. a., virtuelle Tautomerie im Sinne z. B.:

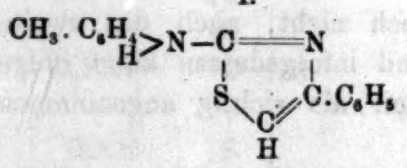


anzunehmen, was jedoch unserer Ansicht nach nicht berechtigt ist.

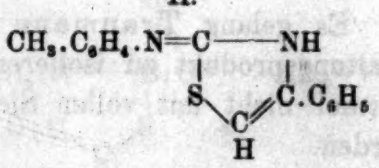
Alle diese Fragen zu lösen und zu diesem Zwecke allgemeine Methoden zu finden, die in analogen Fällen rasch und sicher Aufschluß geben können, sollte in nachfolgender Arbeit an Hand eines Beispiels versucht werden. Als solches wurde die aus Bromacetophenon und p-Tolylthioharnstoff entstehende Base gewählt, und zwar aus dem Grunde, weil dann im Thiazolkern die 4-Stellung durch ein sehr indifferentes Radikal besetzt war und für eventuelle Substitutionen nur noch die 5-Stellung in Frage kommen konnte, anderseits weil die Besetzung der am meisten reaktionsfähigen p-Stellung im Toluidinrest vor Komplikationen und Zweifelhaftigkeiten bei der Einführung gewisser Gruppen (NO, Br, Benzyl) von vornherein wenigstens einigermaßen schützte.

Es galt, die Wahl zwischen folgenden drei Möglichkeiten zu treffen:

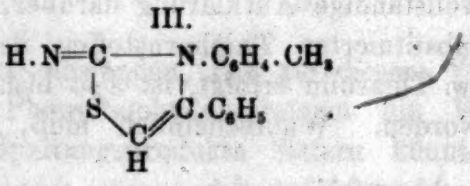
I.



II.



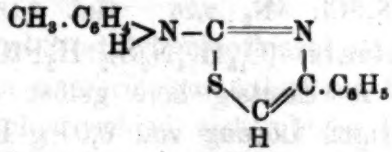
III.



[1]) Ann. Chem. 249, 31. [2]) Das. 265, 108.

Der Übersichtlichkeit und einer einheitlichen Nomenklatur wegen ist es unumgänglich nötig, das Ergebnis unserer Untersuchungen vorweg zu nehmen und zu konstatieren, daß unserer Ausgangsbase lediglich die Konstitution I zukommt.

4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol,



100 g p-Tolylthioharnstoff[1]) werden in nicht zu viel 80 prozent. Alkohol bei Siedehitze suspendiert und allmählich 120 g möglichst reines Bromacetophenon[2]) zugegeben, wobei sich die Reaktion unter heftigem Aufsieden vollzieht und aller Thioharnstoff in Lösung geht; eventuell fügt man noch etwas Alkohol zu. Läßt man erkalten, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz des gebildeten Aminothiazols in feinen Nadeln, Fp. 205° u. Z., ab.

Um die freie Base zu gewinnen, wurde am besten der warmen Reaktionsmasse 50 g Pyridin zugefügt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert die freie Base mit einer Ausbeute von mindestens 80 % der Theorie farblos und von großer Reinheit aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kann sie analysenrein erhalten werden in schönen Blättchen. Fp. 123°.

0,1254 g gaben 0,0603 g H_2O und 0,3308 g CO_2.
0,1047 g gaben 9,55 ccm N bei 12° und 743 mm.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2S$:		Gef.	
H	5,30		5,38 %
C	72,13		71,95 „
N	10,53		10,53 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Pyridin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, löslich in Äther, schwer in Ligroin, nicht in Wasser. — Sie ist eine ziemlich starke Base, doch sind sämtliche Salze sowohl in Wasser, wie in kalten organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Eine Ausnahme bildet merkwürdigerweise Chloroform, das sie spielend aufnimmt.

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Versetzen der

[1]) Bl. 26, 126. [2]) Ber. 15, 2465.

heißen alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet es sich aus und kann durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol leicht gereinigt werden. Farblose Nadeln, Fp. 212° (unter Grünfärbung).

0,1085 g gaben 8,7 ccm N_2 bei 17,5° und 755 mm.
Ber. für $C_{16}H_{15}N_2SCl$: N_2 9,26 Gef. 9,18 %.

Platindoppelsalz: $(C_{16}H_{14}N_2S)_2.H_2PtCl_6$. 0,1 g Ausgangsbase wurden in Eisessig heiß gelöst und das gleiche Volumen der wäßrigen Lösung von 0,07 g $PtCl_4$ und 0,05 g konzentrierter HCl heiß zugegeben. Sofort schied sich das Doppelsalz in orangenen Blättchen, Fp. 230°, aus, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wurden.

0,0754 g gaben 0,0156 g Pt.
Ber. für $C_{32}H_{30}N_4S_2PtCl_6$: Pt 20,68 Gef. 20,69 %.

Schwefelsaures Salz: Man schüttelt die Lösung der Base in Benzol mit verdünnter H_2SO_4. Nädelchen, Fp. 152°.

Essigsaures Salz: Aus der heißen Lösung der Base in Eisessig krystallisiert beim Erkalten das Acetat in farblosen Nadeln, Fp. 85°, aus, die jedoch mit Wasser leicht dissoziieren.

0,1125 g gaben 8,65 ccm N_2 bei 21,5° und 756 mm.
Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2S$: N_2 8,59 Gef. 8,64 %.

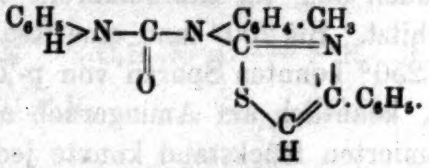
Pikrinsaures Salz: Man übergießt die Base mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Eisessig und bringt sie durch Erhitzen in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in schönen gelben Nadeln aus, die aus Alkohol rein erhalten wurden. Fp. 185°.

0,1000 g gaben 12,15 g ccm N_2 bei 12° und 750 mm.
Ber. für $C_{22}H_{17}O_7N_5S$: N_2 14,14 Gef. 14,16 %.

Rhodanwasserstoffsaures Salz: Dieses wurde dargestellt durch doppelte Umsetzung des salzsauren Salzes mit Rhodanammon in absoluter alkoholischer Lösung. Vom gebildeten Chlorammonium wurde heiß abfiltriert, worauf sich beim Erkalten das Rhodanid in farblosen Nadeln, Fp. 125°, abschied.

Weder durch mehrmaliges Eindampfen der alkoholisch-wäßrigen Lösung, noch durch gelindes Schmelzen konnte das Rhodanid in einen Thioharnstoff übergeführt werden.

Phenylcarbamidoderivat des 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazols,



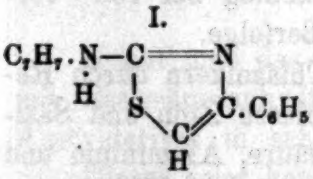
2,7 g 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol und 1,2 g Phenylisocyanat wurden in wasserfreiem Äther zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Stehen schied sich obiger Harnstoff aus, der durch Lösen in Chloroform und Fällen mit absolutem Alkohol analysenrein erhalten werden konnte: Glänzende Blättchen, Fp. 196,5°.

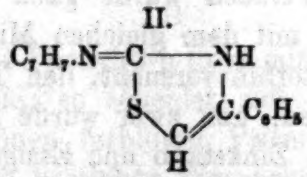
Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin, Äther, Benzol, Eisessig und Alkohol, leicht in Chloroform.

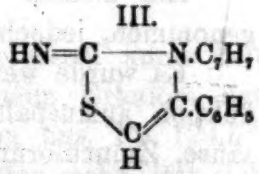
0,1067 g gaben 10,45 ccm N bei 22° und 754 mm.
0,1397 g gaben 0,0621 g CO_2 und 0,3674 g H_2O.

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3OS$:	N_2 10,91	Gef.	10,95 %
	H_2 4,97		4,97 „
	C 71,65		71,73 „ .

Um zu entscheiden, welche von den drei für unsere Base möglichen Formen

I. 

II. 

III. 

die richtige war, wurde zunächst die Abspaltung des Amino- bzw. Iminorestes mit Salzsäure und Schwefelkohlenstoff versucht.

Es wurden Versuche im Einschlußrohr mit konzentrierter Salzsäure je vier Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Während bis 200° die Base sich als beständig erwies und nur Bildung des salzsauren Salzes stattfand, trat bei 225°—250° bereits totale Zersetzung ein, und unter den Produkten konnten Acetophenon, p-Toluidin und Ammoniak mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Spaltung mit Salzsäure hatte also kein positives Resultat.

Zu den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff wurde über Quecksilber fraktionierter Schwefelkohlenstoff angewandt, der

im Gegensatz zum rohen bei hohen Temperaturen gar keine gefärbten Zersetzungsprodukte gab, und es wurde damit die Substanz je vier Stunden lang im Einschlußrohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Bis 200° fand eine Reaktion überhaupt nicht statt. Bei 250° konnten Spuren von p-Tolylsenföl nachgewiesen werden, kenntlich am Amingeruch und Schmp 26°. Aus dem verschmierten Rückstand konnte jedoch durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol nur das Ausgangsmaterial, Fp. 123°, regeneriert werden.

Aus dem Verlauf dieser Reaktion konnte wiederum kein sicherer Schluß auf die Konstitution unserer Base gezogen werden.

Salzsaures Hydroxylamin ist nach Schiff[1]) oft imstande, heterocyklische Ringe mit Leichtigkeit aufzuspalten.

Molekulare Mengen der Ausgangsbase und salzsauren Hydroxylamins wurden in absolutem Alkohol drei Stunden lang auf 150° erhitzt. In der dunkelbraunroten Lösung hatten sich Krystalle von Chlorammonium ausgeschieden. Im übrigen konnte durch Abdampfen des Alkohols nur eine dunkelgefärbte Schmiere erhalten werden, aus der auf keine Weise ein faßbares Produkt zu isolieren war.

Ein zweiter Versuch wurde ganz analog bei 100° vorgenommen, jedoch mit dem gleichen Mißerfolge.

Es wurde weiterhin versucht, den Thiazolkern durch Reduktion aufzuspalten, und zwar wurde hierzu Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür, Zinkstaub und Essigsäure, Aluminium und Kalilauge, schließlich Natriumamalgam angewandt, alles in alkoholischer Lösung. In keinem Falle jedoch konnte etwas anderes als das Ausgangsmaterial isoliert werden.

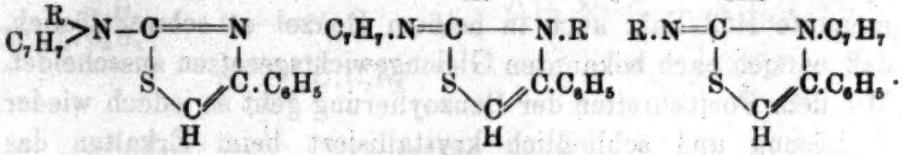
Ebenso merkwürdig beständig erwies sich der Thiazolkern gegen Oxydationsmittel, wie konzentrierte HNO_3, konzentrierte H_2SO_4 und Bichromat, Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat, Chromsäure in Eisessiglösung und Bromlauge. Entweder fand totale Verbrennung oder gar keine Oxydation statt.

Nach den vergeblichen Abbauversuchen lag der Gedanke nahe, in der Ausgangsbase das eine am Stickstoff sitzende reaktionsfähige Wasserstoffatom durch irgend ein Radikal R,

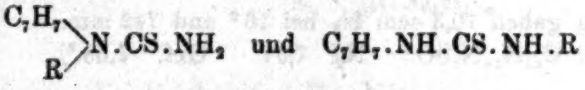
[1]) Ber. 9, 574.

sei es Acyl oder Alkyl, zu ersetzen und so zu einem der nachstehend angeführten Derivate zu gelangen:

I. II. III.



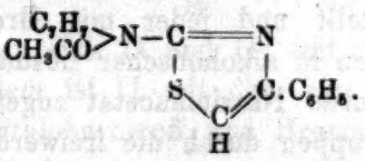
Anderseits konnte man diese Körper durch Kondensation von Bromacetophenon mit Thioharnstoffen der Form



aufbauen und eventuell Identität konstatieren.

Als einzuführendes Radikal wurden zunächst saure Gruppen gewählt, zumal da Acylthioharnstoffe auf ihre Reaktionsfähigkeit mit α-Halogenketonen usw. noch nicht geprüft zu sein scheinen.

4-Phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol,

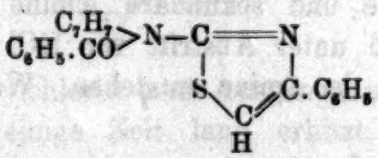


Kocht man das 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten das Acetylderivat in schönen farblosen Prismen aus, Fp. 124,5°.

Dieses zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, löst sich schwer in der Kälte in allen organischen Lösungsmitteln, und wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien verseift.

0,1380 g gaben 11,05 ccm N_2 bei 20° und 755,5 mm.
Ber. für $C_{18}H_{16}N_2SO$: N_2 9,09 Gef. 9,06 %.

4-Phenyl-2-benzoyl-p-tolylaminothiazol,



2,7 g Ausgangsbase werden mit 1,4 g Benzoylchlorid und 1 g Pyridin in Benzollösung eine Stunde lang auf dem Wasser-

bade erhitzt. Zuerst scheidet sich ein Brei von Nadeln aus, die sich als salzsaures Salz des Ausgangsmeterials erwiesen. Pyridin ist zwar die bei weitem stärkere Base, doch ist das genannte HCl-Salz auch in heißem Benzol so schwer löslich, daß es sich nach bekannten Gleichgewichtsgesetzen ausscheidet. Mit dem Fortschreiten der Benzoylierung geht es jedoch wieder in Lösung und schließlich krystallisiert beim Erkalten das Benzoylderivat in harten Prismen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war es chlorfrei, Fp. 207°.

0,1539 g gaben 10,3 ccm N_2 bei 16° und 742 mm.
Ber. für $C_{23}H_{18}N_2SO$: N_2 7,57 Gef. 7,58 %.

Bromacetophenon und Acylthioharnstoffe.

Um synthetisch zu den soeben dargestellten Acylderivaten des 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazols zu gelangen, wurde sowohl der labile asymmetrische Acetyl-p-tolylthioharnstoff wie der stabile symmetrische nach Hugershoff[1]), ferner der allein zugängliche symmetrische Benzoyl-p-tolylthioharnstoff nach Miquel[2]) hergestellt und jeder mit Bromacetophenon in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung zu kondensieren versucht; dabei wurde Natriumacetat zugefügt, um die Verseifung der Acylgruppen durch die freiwerdende Bromwasserstoffsäure zu verhüten. Es trat jedoch in keinem Falle eine Reaktion ein, vielmehr konnten stets Bromacetophenon und der Thioharnstoff regeneriert werden.

Es scheint demnach, als ob Acylthioharnstoffe zur Aminothiazol- bzw. Iminothiazolinbildung überhaupt nicht geeignet seien.

Verhalten der Ausgangsbase gegen Pikrylchlorid und o-p-Dinitrochlorbenzol.

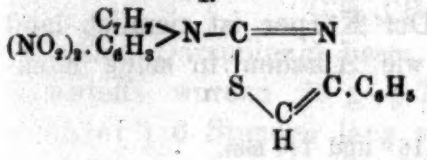
van Romburg[3]) hat Pikrylchlorid und o-p-Dinitrochlorbenzol auf primäre und sekundäre Amine einwirken lassen und gefunden, daß unter Austritt von HCl Pikryl- bzw. Dinitrophenylderivate der Amine entstehen. War diese Reaktion

---

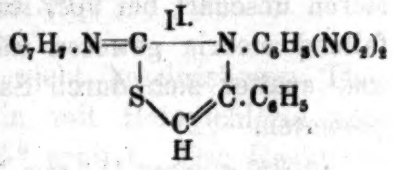
[1]) Centr. Bl. 02, I, 1300.
[2]) Ann. chim. [5] 11, 324.
[3]) Ber. 18, R. 539; Rec. trav. chim. IV, 189.

auf unsere Ausgangsbase anwendbar, so mußte z. B. Dinitrochlorbenzol einen der drei folgenden Körper liefern:

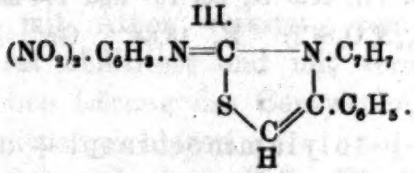
I.



II.

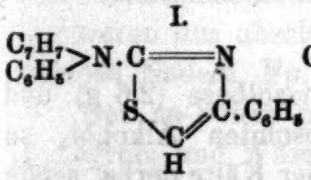


III.

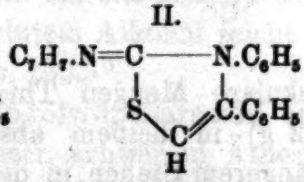


Hierin war beabsichtigt, die Nitrogruppen zu Aminogruppen zu reduzieren und diese auf bekanntem Wege zu eliminieren, so daß entstehen würden:

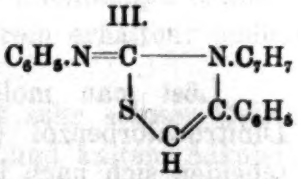
I.



II.



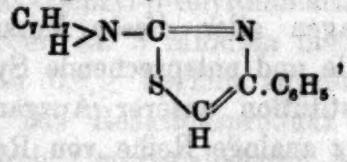
III.



Hiervon mußten sich II und III mit Schwefelkohlenstoff spalten lassen; zudem ist II mit dem von Greifenhagen[1]) aus s-Phenyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon erhaltenen Körper identisch.

Leider konnte auch diese Versuchsreihe nicht durchgeführt werden, weil sich herausstellte, daß sowohl Dinitrochlorbenzol wie Pikrylchlorid mit der Ausgangsbase nur Additionsprodukte bilden. Ähnliches ist schon von Bamberger und Müller[2]), Wedekind[3]), ferner auch von Ciusa und Agostinelli[4]) beobachtet worden.

4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol + Pikrylchlorid,



, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Je 1,5 g Pikrylchlorid und Ausgangsbase wurden in absolutem Alkohol einige Zeit lang erhitzt. Beim Erkalten

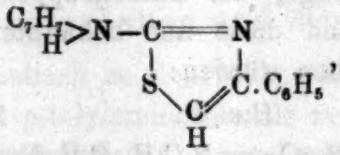
[1]) Diss., Dresden 1905, S. 38. [2]) Ber. 33, 102.
[3]) Ber. 33, 426. [4]) Centr. Bl. 07, I, 1537.

schied sich obiges Additionsprodukt in prachtvoll roten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt blieb trotz mehrmaligem Umkrystallisieren unscharf bei 90°, was für ein wahres Pikrylderivat auffallend niedrig gewesen wäre. Der Körper ist ziemlich labil und spaltet sich durch Säuren wie Alkalien in seine Komponenten.

0,0987 g gaben 11,9 ccm N_2 bei 16° und 744 mm.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_5O_6SCl$: N_2 13,64 Gef. 13,69 %.

4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol + o-p-Dinitrochlorbenzol,



, $C_6H_3.(NO_2)_2Cl$.

Löst man molekulare Mengen Thiazolbase (2,6 g) und Dinitrochlorbenzol (2 g) in heißem absoluten Alkohol, so scheiden sich nach längerem Stehen in der Kälte derbe, schön dunkelrote Krystalle aus, deren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisieren gleichfalls nicht scharf erhalten werden konnte: ca. 60°. Auch durch mehrstündiges Erhitzen unter Zusatz von Natriumacetat konnte der Austritt von HCl nicht erzwungen werden.

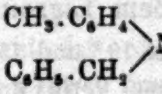
Das Additionsprodukt ist außerordentlich labil. Fügt man z. B. zu seiner alkoholischen Lösung ein Kryställchen Dinitrochlorbenzol, so krystallisiert solches aus, und aus der Mutterlauge kann man die Ausgangsbase regenerieren.

0,1584 g gaben 16,6 ccm N_2 bei 19° und 755 mm.

Ber. für $C_{21}H_{17}N_4O_4SCl$: N_2 11,96 Gef. 11,91 %.

Nach dem Fehlschlagen aller dieser Versuche, durch Einführung saurer Radikale und entsprechende Synthesen aus Thioharnstoffen die Konstitution unserer Ausgangsbase aufzuklären, wurde eine ganz analoge Reihe von Reaktionen im oben angegebenen Sinne durchgeführt, wobei als Radikal R ein Alkyl, und zwar der leichten Zugänglichkeit der in Frage kommenden Thioharnstoffe wegen zunächst Benzyl gewählt wurde.

as-Benzyl-p-tolylthioharnstoff,



Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Thioharnstoffs wurden 20 g p-Toluidin mit Benzylchlorid nach Kohler[1]) 6 Stunden lang auf 175° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther versetzt, vom ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrat abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure aus der ätherischen Lösung das Benzyltoluidin als salzsaures Salz, Fp. 181°, niedergeschlagen.

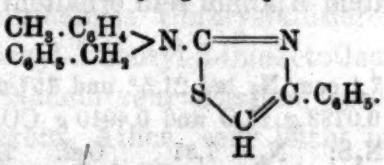
10 g dieses Salzes wurden mit 5 g Rhodanammonium und wenig Wasser auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft, der gebildete Thioharnstoff durch Auswaschen mit Wasser vom Chlorammonium befreit und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol leicht rein erhalten; schöne farblose Nadeln, Fp. 155,5°.

Der as-Benzyl-p-tolylthioharnstoff ist sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser, schwer in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform.

0,1638 g gaben 15,7 ccm N_2 bei 19° und 754 mm.
0,1250 g gaben 0,0686 g H_2O und 0,3219 g CO_2.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$:		Gef.	
N_2	10,94		10,88 %
H_2	6,29		6,14 „
C	70,26		70,23 „ .

4-Phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazol,



2,6 g as-Benzyl-p-tolylthioharnstoff und 2 g Bromacetophenon wurden ca. 3 Minuten lang in alkoholischer Lösung erhitzt, dann 0,8 g Pyridin zugefügt und erkalten gelassen, wobei sich das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln ausschied. Durch Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol wurde es leicht ganz rein erhalten große Prismen, Fp. 125°.

[1]) Ann Chem. 241, 359.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther und heißem Ligroin, schwer in Alkohol.

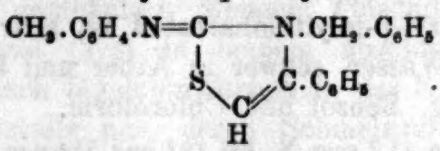
0,2677 g gaben 18,8 ccm N_2 bei 19° und 754 mm.
0,1725 g gaben 0,0888 g H_2O und 0,4904 g CO_2.

Ber. für $C_{23}H_{20}N_2S$:	N_2	7,87	Gef. 7,97 %
	H_2	5,66	5,76 „
	C	77,48	77,53 „ .

Das salzsaure Salz dieses Aminothiazols ist in Wasser und Salzsäure, auch heißer konzentrierter, sehr schwer löslich. — Platindoppelsalz, aus 50prozent. Eisessig: hellorangene Nadeln, Fp. 225° u. Z. — Pikrat, aus Eisessig: harte Prismen, Fp. 155°.

Kochen mit Essigsäureanhydrid ist, wie zu erwarten, ohne jede Einwirkung auf das Aminothiazol; ebensowenig trat durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff bis zu 250° eine Spaltung ein.

4-Phenyl-3-benzyl-2-p-tolyliminothiazolin,



5,1 g nach Dixon[1]) dargestellter s-Benzyl-p-tolylthioharnstoff und 4 g Bromacetophenon wurden 5 Minuten lang in siedendem Alkohol zur Reaktion gebracht, 1,5 g Pyridin zugegeben und erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Thiazolin wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol rein erhalten: Farblose Nadeln, Fp. 152°.

0,1014 g gaben 7,1 ccm N_2 bei 21,5° und 757 mm.
0,1409 g gaben 0,0723 g H_2O und 0,4010 g CO_2.

Ber. für $C_{23}H_{20}N_2S$:	N_2	7,87	Gef. 7,88 %
	H_2	5,66	5,74 „
	C	77,48	77,62 „ .

Dieses Iminothiazolin ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

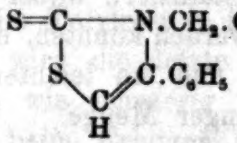
Sein salzsaures Salz ist in Wasser leicht löslich. — Platindoppelsalz, aus 50prozent. Eisessig: hellorangene

[1]) Chem. Soc. 59, 555.

Nadeln, Fp. 233° u. Z. — Pikrat, aus Eisessig: Prismen, Fp. 155°.

Essigsäureanhydrid ist ohne jede Einwirkung auf das Iminothiazolin. — Die oben angegebene Formel wurde nach der in der Einleitung entwickelten Theorie aufgestellt, daß der Ringschluß nach dem stärker basischen Aminrest zu erfolgt. Dies konnte denn auch durch Abspaltung des Iminrestes mit Schwefelkohlenstoff bewiesen werden. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß ein isomerer Körper bei der Darstellung des 4-Phenyl-3-benzyl-2-p-tolyliminothiazolins in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden konnte.

4-Phenyl-3-benzyl-2-thioketothiazolin,



Das eben beschriebene Iminothiazolin wurde 4 Stunden lang mit gereinigtem Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzt. Schon beim Abdampfen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs trat der typische Anisgeruch des p-Tolylsenföls intensiv auf. Dieses wurde mit Wasserdampf übergetrieben und zur Identifizierung durch kurzes Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung in den s-Phenyl-p-tolylthioharnstoff, Fp. 142°[1]), übergeführt.

Den Destillationsrückstand bildete eine harte gelbe Masse, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das 4-Phenyl-3-benzyl-2-thioketothiazolin in schwach gelblich gefärbten Nadeln rein erhalten wurde; Fp. 101°.

Löslich in Ligroin, Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und Eisessig.

0,1060 g gaben 4,6 ccm N_2 bei 17° und 754 mm.
0,1356 g gaben 0,0590 g H_2O und 0,3374 g CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{13}NS_2$:	N_2 4,95	Gef.	4,97 %
	H_2 4,62		4,87 „
	C 67,79		67,86 „

Dieser Versuch lehrt also, daß das fragliche Iminothiazolin in der Tat den stärker basischen Benzylaminrest im Ring

[1]) Ber. 13, 137; 17, 3035; 25, 3099.

gebunden enthält, andernfalls hätte ja Benzylsenföl und 4-Phenyl-3-p-tolyl-2-thioketothiazolin, das von Greifenhagen[1]) dargestellt worden ist, entstehen müssen.

Benzylierung der Ausgangsbase.

10 g 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol und 5 g Benzylchlorid wurden 8 Stunden lang auf 175° erhitzt. Bei kürzerem Erhitzen und niedrigerer Temperatur blieb die Reaktion, wie Versuche lehrten, nur sehr unvollständig. Das dunkelgefärbte Produkt wurde in Alkohol gelöst und in kalte verdünnte Natronlauge gegossen. Die resultierende halbfeste Masse der freien Basen wurde aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol anhaltend umkrystallisiert, wobei schließlich zwei einheitliche Körper isoliert werden konnten, ein schwerer lösliches Benzylderivat, Fp. 174°, und ein leichter lösliches Fp. 125° letzteres nur in sehr geringer Menge.

Benzylderivat, Fp. 125°.

Dieses krystallisiert in Nadeln. Seine Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform und Schmelzpunkt stimmten mit denen des oben dargestellten 4-Phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazols überein, so daß zwischen beiden Identität zu erhoffen war. Jedoch die Analyse ergab Werte, die genau auf ein Dibenzylderivat der Ausgangsbase stimmten.

0,1042 g gaben 5,55 ccm N_2 bei 13° und 758 mm.
0,0684 g gaben 0,0351 g H_2O und 0,2025 g CO_2.

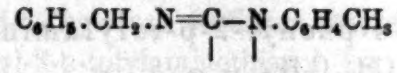
Ber. für $C_{30}H_{26}N_2S$:	N_2 6,28	Gef.	6,25 %
	H_2 5,87		5,74 „
	C 80,67		80,74 „ .

Essigsäureanhydrid gibt mit diesem Körper kein Acetylderivat, so daß wir annehmen müssen, daß der eine Benzylrest anstelle des einen beweglichen, am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms eingetreten ist.

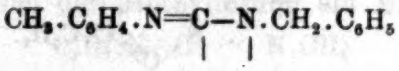
Da nun aber Schwefelkohlenstoff, wie Versuche zeigten, weder bei 200° noch bei 250° auch nur die geringste Abspaltung von Senföl bewirkte, so ist in dem Dibenzylderivat die Iminothiazolingruppierung:

---

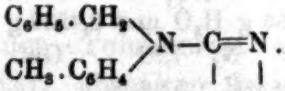
[1]) Dissert., Dresden 1905, S. 37.



oder aber:



auf keinen Fall vorhanden, sondern vielmehr die Aminothiazolgruppierung:

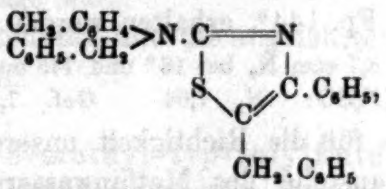


Dies wäre der erste Beweis, daß bei unserer Ausgangsbase der Ringschluß nach dem Ammoniakrest zu erfolgt ist.

Fragen wir nun, wo der zweite Benzylrest eingetreten ist, so kommen von vornherein nur die 5-Stellung im Thiazolkern und die o-Stellung im Tolylrest in Betracht. Und von diesen zwei Möglichkeiten wird die letzte höchst unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie schwierig selbst das viel reaktionsfähigere Jodmethyl beim Erhitzen z. B. mit Anilin zu Substitution im Benzolkern führt.

So können wir denn für das Dibenzylderivat unserer Ausgangsbase die Form eines:

5-Benzyl-4-phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazols,

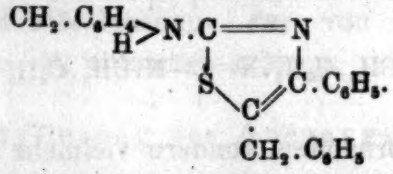


annehmen, — eine Behauptung, für die alsbald der Beweis erbracht werden wird.

Benzylderivat, Fp. 174°. — Dieses krystallisiert ebenfalls in Nadeln; die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Ausgangsmaterials.

Die Analyse ergab, daß der Körper tatsächlich ein Monobenzylderivat war, für das wir nunmehr in Analogie zum Dibenzylderivat und wegen der Nichtidentität mit dem oben bereits beschriebenen 4-Phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazol nur folgende Konstitution annehmen können:

5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol:



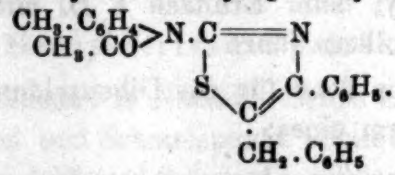
0,1000 g gaben 6,9 ccm N_2 bei 19° und 753 mm.
0,1496 g gaben 0,0766 g H_2O und 0,4239 g CO_2.

Ber. für $C_{23}H_{20}N_2S$:		Gef.
N_2	7,87	7,82 %
H_2	5,66	5,73 „
C	77,48	77,28 „ .

Platindoppelsalz, aus 50prozent. Eisessig: Orangene Blättchen, Fp. 203° u. Z. — Pikrat, aus Eisessig: Nadeln, Fp. 151°.

Essigsäureanhydrid gibt entsprechend obiger Konstitution ein Acetylderivat:

5-Benzyl-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol:



Schöne Prismen, die sich aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisieren lassen und so in Form farbloser Nadeln, Fp. 144°, erhalten werden.

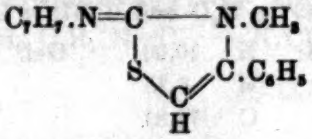
0,1404 g gaben 8,7 ccm N_2 bei 16° und 743 mm.
Ber. für $C_{25}H_{22}N_2SO$: N_2 7,04 Gef. 7,02 %.

Einen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, daß das eine Benzyl anstelle des Methinwasserstoffatoms in den Thiazolkern und nicht in den Tolylrest eingetreten ist, lieferte das Verhalten des Monobenzylderivats, Fp. 174°, gegen Schwefelkohlenstoff, das ganz analog dem des 4-Phenyl-2-p-tolylamidothiazols war. Bei 200° trat eine Spaltung überhaupt nicht ein; bei 250° jedoch ließen sich, wenn auch nur Spuren von p-Tolylsenföl nachweisen, während im übrigen nur das Benzylderivat regeneriert werden konnte.

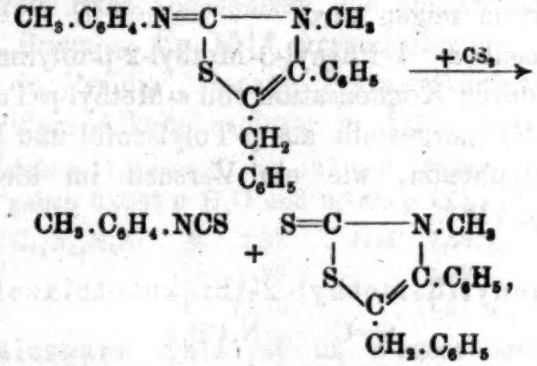
Dies Auftreten von p-Tolylsenföl ist der Beweis, daß bei der Benzylierung der Tolylrest unversehrt geblieben war.

Um jedoch ganz positive Sicherheit zu haben, wurde noch folgender Weg eingeschlagen: Bei der großen Anlagerungs-

fähigkeit des Jodmethyls am tertiären Stickstoff war zu hoffen, daß das 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol im Gegensatze zur Benzylierung bei der Methylierung ein Iminothiazolin:



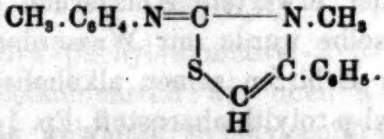
liefern würde, das den Toluidinrest mit Schwefelkohlenstoff als p-Tolylsenföl glatt abspalten lassen würde. Dieselben Reaktionen sollten dann gleichermaßen auf das Monobenzylderivat, Fp. 174°, übertragen werden, was zu folgenden Produkten führen mußte:



vorausgesetzt natürlich, daß die vorläufig angenommene Konstitution die richtige war.

In der Tat konnten alle die angeführten Reaktionen leicht ausgeführt werden.

4-Phenyl-3-methyl-2-p-tolyliminothiazolin,



Das 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und dessen gleichem Volum Methylalkohol 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Es hatte sich das Jodmethylat der Base in großen Nadeln, Fp. ca. 200° u. Z., abgeschieden, das durch verdünnte Natronlauge in das freie Methylderivat übergeführt wurde. Dieses wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättern, Fp. 118°, analysenrein erhalten.

Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Äther, Eisessig und absolutem Alkohol, schwer in Ligroin.

0,1072 g gaben 9,5 ccm N_2 bei 21° und 755 mm.
0,0963 g gaben 0,0497 g H_2O und 0,2575 g CO_2.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2S$:	N	10,00	Gef.	9,97 %
	H	5,75		5,78 „
	C	72,81		72,92 „ .

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich löslich.

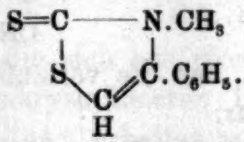
Pikrat, aus Eisessig: Nadeln, Fp. 158°.

Essigsäureanhydrid ist, wie zu erwarten, ohne alle Einwirkung.

Schwefelkohlenstoff spaltet glatt p-Tolylsenföl ab, wie die nächste Reaktion zeigen wird.

Zu demselben 4-Phenyl-3-Methyl-2-p-tolyliminothiazolin kommt man durch Kondensation von s-Methyl-p-Tolylthioharnstoff, Fp. 126°[1]) (hergestellt aus p-Tolylsenföl und Methylamin) mit Bromacetophenon, wie ein Versuch im kleinen zeigte. Blättchen, Fp. 118°.

4-Phenyl-3-methyl-2-thioketothiazolin,



Das Methylderivat der Ausgangsbase wurde wie gewöhnlich mit gereinigtem Schwefelkohlenstoff 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs trat der erwartete Anisgeruch des p-Tolylsenföls intensiv auf. Dasselbe wurde mit Wasserdampf übergetrieben und durch kurzes Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin als s-Phenyl-p-tolylthioharnstoff, Fp. 142°, abgeschieden. Der Rückstand wurde aus absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert und es resultierte so obiges Thioketothiazolin in schwach gelblichen Nadeln, Fp. 127°.

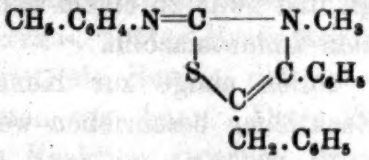
Eine entsprechend ausgeführte Spaltung des aus s-Methyl-p-tolylthioharnstoff und Bromacetophenon erhaltenen Iminothiazolins hatte das gleiche Resultat.

---

[1]) Chem. Soc. 55, 620.

0,1350 g gaben 7,8 ccm N_2 bei 14° und 757 mm.
Ber. für $B_{10}H_9NS_2$: N 6,76 Gef. 6,74 %.

5-4-Benzylphenyl-3-methyl-2-p-tolyliminothiazolin,



Die Methylierung des 5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazols wurde wie beim 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol ausgeführt. Das Jodmethylat bildete farblose Nadeln, Fp. ca. 250° unter Zersetzung, und mit verdünnter Natronlauge wurde die freie Base abgespalten, die aus absolutem Alkohol in farblosen Prismen, Fp. 151°, krystallisierte.

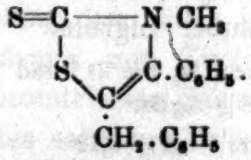
Löslich in Pyridin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

0,1824 g gaben 11,5 ccm N_2 bei 12° und 768 mm.
0,1103 g gaben 0,0593 g H_2O und 0,3139 g CO_2.

Ber. für $C_{24}H_{22}N_2S$:	N	7,57	Gef. 7,53 %
	H	5,99	6,02 „
	C	77,78	77,61 „ .

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

5-Benzyl-4-phenyl-3-methyl-2-thioketothiazolin,



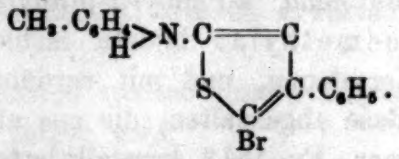
Das 5-Benzyl-4-phenyl-3-methyl-2-p-tolyliminothiazolin wurde mit Schwefelkohlenstoff wie oben 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das gebildete p-Tolylsenföl wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs im Dampfstrom übergetrieben und auf dem mehrfach angegebenen Wege als s-Phenyl-p-tolylthioharnstoff, Fp. 142°, identifiziert, während der Rückstand aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, obige Thioverbindung in silberglänzenden Blättchen lieferte; Fp. 116°.

0,1872 g gaben 7,7 ccm N_2 bei 13° und 741 mm.
Ber. für $C_{17}H_{15}NS_2$: N 4,71 Gef. 4,72 %.

Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ist, daß bei der aus Bromacetophenon und p-Tolylthioharnstoff entstehenden Thiazolbase der Ringschluß nach dem Ammoniakrest des Thioharnstoffs zu erfolgt, und zwar zu einem wahren Aminothiazol, nicht jedoch zu einem Iminothiazolin.

Im Folgenden sollen einige zur Kenntnis der Aminothiazole wichtige Reaktionen beschrieben werden.

5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol,



Das 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol wird in Benzol gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom rasch eingerührt. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und es fällt in quantitativer Ausbeute das bromwasserstoffsaure Salz des Bromderivates aus. Dieses wird abgesaugt, mit Alkohol befeuchtet und mit Sodalösung neutralisiert. Das freie Bromprodukt krystallisiert aus wenig verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, jedoch tritt dabei leicht Zersetzung ein. Besser reinigt man es durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin: Farblose Nadeln, Fp. 134° unter Zersetzung. — Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

0,1779 g gaben 12,8 ccm N_2 bei 21° und 754 mm
0,1302 g gaben 0,0718 g AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_2SBr$: N 8,12 Gef. 8,08 %
Br 23,17 23,47 „ .

Das Bromderivat ist eine sehr schwache Base, deren Salze leicht dissoziieren.

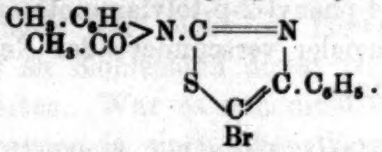
Bromwasserstoffsaures Salz. Aus Alkohol läßt es sich nicht undissoziiert umkrystallisieren, auch durch längeres Stehen an der Luft oder rascher durch Erwärmen gibt es Bromwasserstoffsäure ab. Durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzol läßt es sich jedoch leicht rein gewinnen. Schöne farblose Prismen, Fp. 179° unter Zersetzung.

0,1927 g gaben 11,2 ccm N_2 bei 21,5° und 753 mm.
Ber. für $C_{16}H_{14}N_2Br_2S$: N_2 6,58 Gef. 6,51 %.

Das Bromderivat ist äußerst reaktionsfähig, so gegen Ammoniak, Amine, Natriummethylat usw., ohne daß jedoch einheitliche Körper sich fassen ließen.

Leider ist es ziemlich leicht zersetzlich, so beim Schmelzen unter intensiver Grün-, später Braunfärbung, wobei reichlich p-Tolylsenföl auftritt, ein Beweis, daß das Brom nicht in den Tolylrest eingetreten sein kann. Diese Zersetzlichkeit dürfte auf einer inneren Reaktion zwischen Brom und dem Aminowasserstoffatom beruhen; denn sie wird sofort vollständig gehoben, wenn man letzteres durch Acetyl ersetzt.

5-Brom-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol,

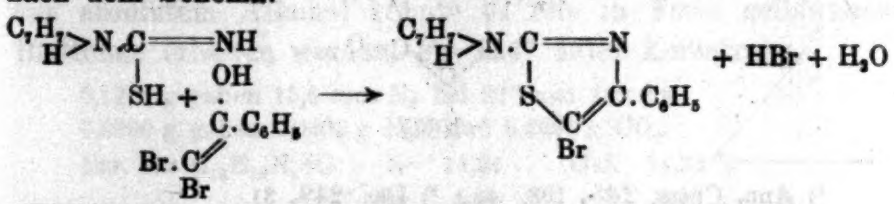


Dieser Körper scheidet sich nach kurzem Kochen des 5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazols mit Essigsäureanhydrid in schönen farblosen Prismen ab. Aus Alkohol krystallisiert er in Nadeln, Fp. 142,5°, und gegen Schmelzen ist er beständig.

0,1831 g gaben 11,6 ccm N_2 bei 20° und 757 mm.
Ber. für $C_{18}H_{15}N_2SBrO$: N 7,24 Gef. 7,18 %.

Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Bromderivates war zu erwarten, daß es sich leicht zur Ausgangsbase würde reduzieren lassen. In der Tat gelang dies schon bei mäßigem Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur filtrierten Reaktionsmasse konnte das salzsaure Salz des 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazols, Fp. 212°, und aus diesem die freie Base bromfrei erhalten werden, Fp. 123°.

Ein Versuch, auf synthetischem Wege, nämlich durch Kondensation von p-Tolylthioharnstoff mit Dibromacetophenon[1]) nach dem Schema:



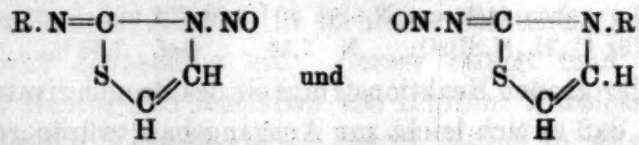
[1]) Ber. 10, 2010; Ann. Chem. 195, 161.

zum Bromderivat zu gelangen, mißlang leider. Beim Erwärmen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung trat zwar heftige Reaktion ein, unter Dunkelgrünfärbung und Entweichen von Bromwasserstoffsäure; jedoch konnte aus dem Produkt neben viel Schmiere durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin nur ein halogenfreier Körper, Fp. 142° unter Zersetzung, in sehr geringen Mengen erhalten werden.

Keinen besseren Erfolg hatte der Versuch einer Würtzschen Synthese mit dem Bromderivat, Natrium und Benzylchlorid in ätherischer Lösung, wobei das bereits oben dargestellte 5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol erwartet wurde, jedoch wegen allzuvieler verschmierender Nebenprodukte nicht gefaßt werden konnte.

Verhalten des 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazols gegen salpetrige Säure und Diazosalze.

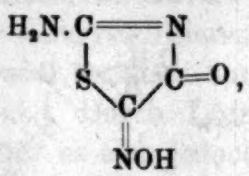
Näf[1]) hatte durch Einwirkung von salpetriger Säure auf seine isomeren monosubstituierten Iminothiazoline wahre Nitrosamine erhalten, denen er die Formeln:



gab. Diese waren außerordentlich zersetzlich und spalteten mit Säuren salpetrige Säure wieder ab.

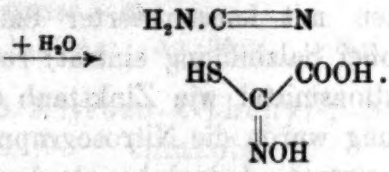
Daß anderseits in der Aminogruppe nicht substituierte Aminothiazole sich mit salpetriger Säure wie aromatische Amine diazotieren lassen, hatte Traumann[2]) konstatieren können.

Hingegen stellten Maly[3]) und besonders Andreasch[4]) aus Thiohydantoinen Isonitrosoderivate dar, z. B.:



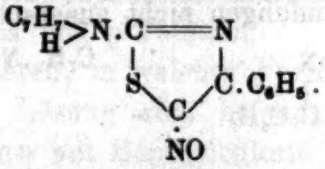
[1]) Ann. Chem. 265, 108. [2]) Das. 249, 31.
[3]) Ber. 12, 967. [4]) Wien. Mon. 6, 822.

welche Konstitution sie durch Spaltung in Cyanamid und Nitrosothioglykolsäure bewiesen:



Die Einwirkung von Diazosalzen auf Aminothiazole und Iminothiazoline ist jedoch noch nicht untersucht worden. Man kann annehmen, daß hierbei analoge Derivate entstehen wie mit salpetriger Säure. So konnte bei dem 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol konstatiert werden, daß ein Nitrosamin und Diazoaminoverbindungen gar nicht zu fassen waren, sondern durch Wanderung an Kohlenstoff direkt Nitroso- bzw. Aminoazokörper resultierten. War es nun nicht ausgeschlossen, daß die genannten Gruppen in einen Phenylkern in p-Stellung zur Aminogruppe eintraten, so war anderseits bei besetzter p-Stellung wie in unserem Falle der Eintritt in o-Stellung für die Nitrosogruppe ganz unwahrscheinlich, während er für die Azogruppe unmöglich leicht sein konnte. Man mußte also von vornherein annehmen, daß für eine derartige Wanderung an Kohlenstoff nur die Methingruppe des Thiazolkerns in Frage kam.

5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol,



Das 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol wurde in Amylnitrit suspendiert und durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Bei ca. 50° schied sich unter heftiger Reaktion das Nitrosoprodukt als gelber Brei aus. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol konnte es rein in Form gelbbrauner Blättchen erhalten werden, Fp. 184° unter Zersetzung.

0,1209 g gaben 15,5 ccm N_2 bei 22° und 748 mm.
0,0980 g gaben 0,0402 g H_2O und 0,2336 g CO_2.

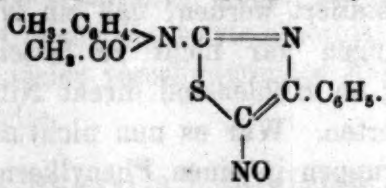
Ber. für $C_{16}H_{13}N_3SO$:	N	14,24	Gef. 14,22 %
	H	4,44	4,59 „
	C	65,04	65,01 „ .

Das Nitrosoderivat ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Gegen Kochen mit konzentrierter Salzsäure erwies es sich beständig, wobei Salzbildung eintrat: rote Nadeln.

Durch Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wurde die Nitrosogruppe leicht reduziert, wobei Entfärbung eintrat. Jedoch konnte der erwartete Aminokörper nur als zähe Schmiere isoliert werden, die sich an der Luft rasch dunkel färbte.

5-Nitroso-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol,

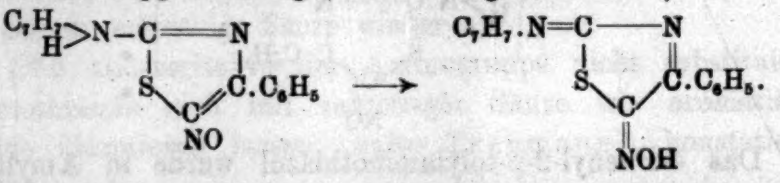


Das 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol lieferte nach kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid obiges Acetylderivat: glänzende dunkelrote Blättchen, Fp. 163°.

0,1174 g gaben 12,4 ccm N_2 bei 13,5° und 758 mm.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3SO_2$: N_2 12,46 Gef. 12,36 %.

Bei dem Vorhandensein noch eines beweglichen Aminowasserstoffatoms im 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol war die Bildung eines Isonitrosoderivates unter Verschiebung sämtlicher Doppelbindungen nicht ausgeschlossen:[1])



In der Tat konnte darauf beruhende Salzbildung konstatiert werden.

Das Silbersalz schied sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers mit der äquivalenten Menge Ammoniak und alkoholischer Silbernitratlösung als undeutlich krystallinische rote Masse ab. Es ist sehr zersetzlich, bei raschem Erhitzen verpufft es. Bei der Unmöglichkeit, es um-

[1]) Bei der Auffassung des Körpers als Isonitrosoverbindung ist das obige Acetylderivat als in der Oximgruppe acetyliert anzunehmen. v. W.

zukrystallisieren, konnte es von geringen eingeschlossenen Silbermengen nicht befreit werden.

0,1051 g gaben 0,0288 g Ag.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_3SOAg$: Ag 26,84 Gef. 27,40 %.

Abbau des 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylamino-thiazols.

Mit verdünnten Alkalien, z. B. Natronlauge, färbte sich das Nitrosoderivat rötlichbraun, wahrscheinlich unter Bildung des unlöslichen Isonitrososalzes. Beim Kochen jedoch ging dieses rasch und vollständig in Lösung, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden; die Lösung zeigte eine gelbe, bei stärkerer Konzentration rotbraune Farbe, und es konnte aus ihr weder durch Einleiten von Kohlensäure, noch durch Mineral- und organische Säuren das Nitrosoderivat unverändert abgeschieden werden, vielmehr trat totale Zersetzung ein.

Zur näheren Erkenntnis dieser Reaktion wurden 5 g 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol in heißer Natronlauge gelöst, dann mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, alles Flüchtige im Dampfstrom abdestilliert und exakt qualitativ aufgearbeitet, darauf im Destillationskolben mit Natronlauge wieder alkalisch gemacht und abermals destilliert. Bis auf einen ganz geringen Rückstand hatten sich so alle Zersetzungsprodukte übertreiben lassen, nämlich: wenig Schwefelwasserstoff und p-Tolylsenföl, Kohlensäure, viel Rhodanwasserstoffsäure und Benzoesäure, ferner viel Ammoniak und p-Toluidin.

Um zu konstatieren, in welcher Form das Nitrosoderivat in der alkalischen Lösung sich befand, wurde diese nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid geschüttelt, um das Benzoylderivat irgend eines Zersetzungsproduktes oder aber auch das des Isonitrosoderivates selbst zu erhalten. Dabei entfärbte sich merkwürdigerweise die Lösung völlig, während sich ein farbloser fester Körper ausschied, und zwar mit guter Ausbeute. Dieser konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol leicht analysenrein erhalten werden: Schöne Nadeln, Fp. 126°.

0,1397 g gaben 14,1 ccm N_2 bei 12,5° und 761 mm.

0,1476 g gaben 0,0705 g H_2O und 0,4116 g CO_2.

Gefunden:

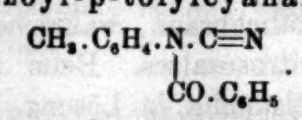
N 11,91 H 5,34 C 76,05 %.

Die qualitative Analyse ergab weder Halogen noch Schwefel. So berechnet sich aus obigen Werten ein Körper der Summenformel:

$C_{15}H_{12}N_2O$ mit N 11,87 % H 5,12 % C 76,23 %.

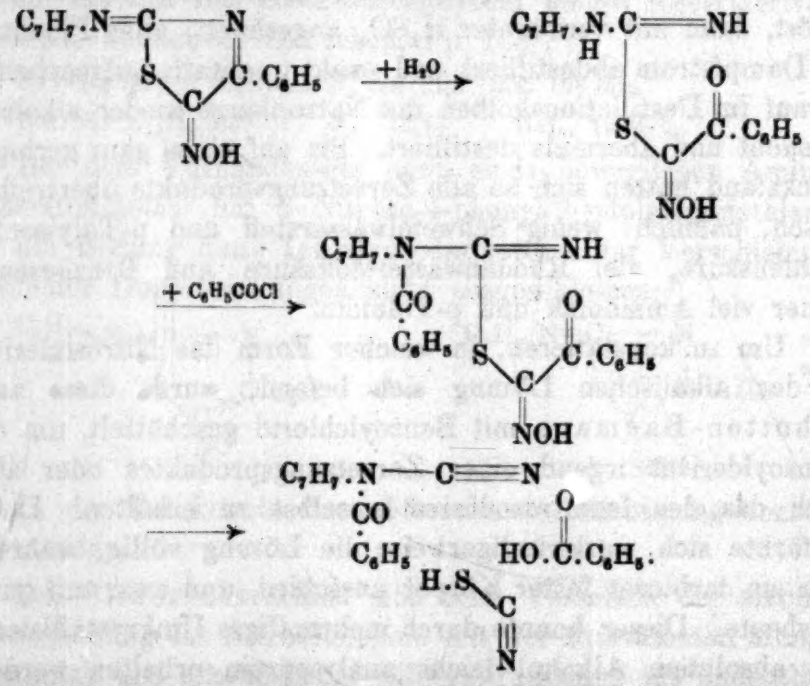
Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse stimmen exakt auf das bereits von Heller und Bauer[1]) beschriebene

Benzoyl-p-tolylcyanamid,



In der Mutterlauge des Benzoylierungsversuchs konnten ferner reichliche Mengen Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen werden, von organischen Substanzen lediglich Benzoesäure, so daß nur diese als drittes Spaltungsprodukt in Frage kommen kann, wiewohl natürlich die Hauptmenge derselben aus dem Benzoylchlorid stammte.

Die Gesamtreaktion ist also folgende:



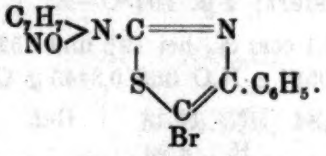
Das bestimmte Ergebnis dieser Spaltungsversuche ist, daß die Nitrosogruppe an das Methinkohlenstoffatom des Thiazolkerns eingetreten ist. Ferner zeigen sie, daß der sonst

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 373.

so merkwürdig beständige Thiazolkern durch Verschiebung der Doppelbindungen, wie sie bei der Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosoform eintreten muß, plötzlich seine ganze Stabilität einbüßt und sich besonders bei obigem Benzoylierungsversuche sehr elegant und glatt aufspalten läßt. Ähnliches ist bisher nur bei den sog. Thiohydantoinen gelungen, also Thiazolen, die in 4-Stellung eine Oxygruppe enthalten.

Mit Hilfe der Tatsache, daß die Nitrosogruppe in den Thiazolkern in 5-Stellung eintritt, konnte nun auch die Frage nach der Konstitution des Bromderivates der Ausgangsbase leicht endgültig entschieden werden. War nämlich bei diesem die 5-Stellung durch Brom ersetzt, so konnte es höchstens ein Nitrosamin liefern, was denn auch der Fall war.

5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylnitrosaminothiazol,



Das Bromderivat wurde in Amylnitrit unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht, worauf sich beim Erkalten allmählich obiges Nitrosamin in farblosen Nadeln ausschied, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, ihren Schmelzpunkt 220° nicht änderten.

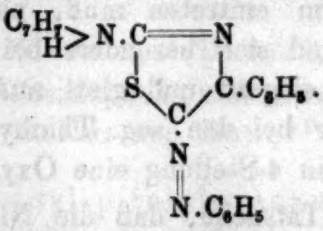
Um zu konstatieren, ob nicht doch eine Wanderung der Nitrosogruppe an Kohlenstoff stattgefunden hatte, wurde der Körper direkt mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit lang gekocht. Beim Erkalten krystallisierte jedoch das Nitrosamin unverändert aus, Fp. 220°. Daß keine Acetylgruppe eingetreten war, bewies die Analyse.

0,1656 g gaben 16,2 ccm N_2 bei 12° und 746 mm.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_3SOBr$: N 11,23 Gef. 11,34 %.

Von dem 5-Nitroso-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol unterscheidet sich dieses Nitrosamin durch seine Farblosigkeit, seine geringe Beständigkeit gegen Säuren und seine Unlöslichkeit in Alkalien.

5-Phenylazo-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol,



1 g Anilin wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung durch langsames Zutropfenlassen von 1,5 g Amylnitrit diazotiert. Dann wurde die kalte alkoholische Lösung von 3 g 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol rasch eingerührt, wobei die Flüssigkeit sich sofort tiefrot färbte und in wenigen Sekunden zu einem Brei schöner orangeroter Nadeln gestand. Diese wurden vorteilhaft aus Eisessig umkrystallisiert; Fp. 191°.

0,1287 g gaben 17,1 ccm N_2 bei 19° und 752 mm.
0,1322 g gaben 0,0587 g H_2O und 0,3445 g CO_2.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_4S$:	N 15,14	Gef.	15,04 %
	H 4,90		4,97 „
	C 71,30		71,07 „ .

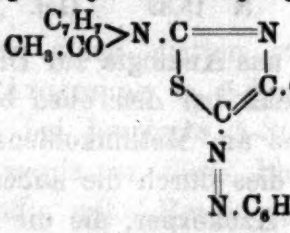
Der Körper löst sich leicht in heißem Eisessig, ferner Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

Gegen Erwärmen mit konzentrierter H_2SO_4 wie mit konzentriertem HCl ist er beständig, was die Form einer Diazoaminoverbindung ausschließt. Überhaupt muß erwähnt werden, daß auch ein starker Überschuß von Salzsäure bei der Kuppelung des Aminothiazols mit Diazolösung nicht störend wirkte.

Salzsaures Salz. Man versetzt die Lösung des Azokörpers in Eisessig mit konzentrierter Salzsäure; dunkelviolettrote Nadeln mit grünem Flächenschimmer, Fp. 184° u. Z. Das Salz dissoziiert leicht mit Wasser.

Durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, wird die alkoholische Lösung der Azoverbindung leicht entfärbt, ohne daß sich jedoch ein Produkt fassen ließe.

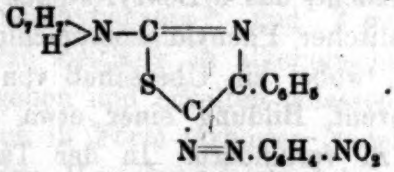
5-Phenylazo-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol,



Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das 5-Phenylazo-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol leicht acetyliert: prachtvolle rote Prismen, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden; Fp. 217°.

0,1242 g gaben 14,5 ccm N_2 bei 13° und 753 mm.
Ber. für $C_{24}H_{20}N_4SO$: N 13,59 Gef. 13,61 %.

5-p-Nitrophenylazo-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol,



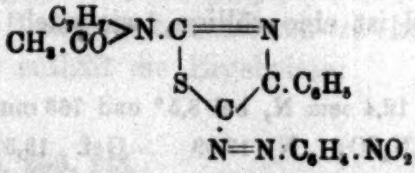
Die Reaktion mit p-Nitranilin wurde in ganz der gleichen Weise ausgeführt wie oben mit Anilin; sie verlief analog und das Produkt zeigte ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das obige. Nur die Farbe war durch die Nitrogruppe intensiver geworden. Aus Eisessig umkrystallisiert, resultierten dunkelrote Nadeln, Fp. 245° u. Z.

0,1266 g gaben 18,6 ccm N_2 bei 18° und 757 mm.
Ber. für $C_{22}H_{17}N_5SO_2$: N 16,87 Gef. 16,81 %.

Salzsaures Salz. Dunkelrotviolette Nadeln mit dunkelgrünem Flächenschimmer; Fp. unscharf bei 250°.

Essigsäureanhydrid liefert das folgende Acetylderivat.

5-p-Nitrophenylazo-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol,



Prachtvoll dunkelrote Nadeln; Fp. unscharf bei 250°.

0,1010 g gaben 13,6 ccm N_2 bei 15° und 750 mm.
Ber. für $C_{24}H_{19}N_5SO_3$: N 15,32 Gef. 15,48 %.

Konnte man schon aus Analogie zur Bildung der Nitrosoverbindung annehmen, daß bei den eben beschriebenen Verbindungen die Azogruppe am Methinkohlenstoffatom des Thiazolkerns sitzt, so war dies durch die außerordentlich leichte und rasche Bildung der Azokörper, die die intermediär sicher entstandenen Diazoamidverbindungen gar nicht zu fassen gestattete, noch wahrscheinlicher geworden; denn der Eintritt der Azogruppe in o-Stellung in den Toluidinrest wäre sicherlich nicht annähernd mit der Leichtigkeit vor sich gegangen. Sicherer Aufschluß konnte hier durch Einwirkung von Diazosalzen auf ein in 5-Stellung substituiertes Aminothiazol erhalten werden.

So wurde versucht, das 5-Benzyl-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol mit alkoholischer Phenyldiazoniumchloridlösung in Reaktion zu bringen, wobei ein Überschuß von HCl angewandt wurde, um die event. Bildung einer etwa gefärbten Diazoaminoverbindung zu verhindern. In der Tat trat nicht die geringste Verfärbung der Lösung ein.

Dann wurde der gleiche Versuch mit dem 5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylaminothiazol vorgenommen. Auffallenderweise trat dabei Farbstoffbildung ein, wenn auch ziemlich langsam, so daß sie durch schwaches Erwärmen befördert werden mußte. Es resultierten orangerote Nadeln, Fp. 190°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der Körper schließlich rein und, was sehr merkwürdig war, bromfrei gewonnen, Fp. 192°. Aussehen, Krystallform und Schmelzpunkt stimmten genau auf den oben aus Phenyldiazoniumchlorid und der Ausgangsbase erhaltenen Azokörper. Zur weiteren Identifizierung wurde das Produkt mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat übergeführt: Rote Prismen, Fp. 217°. Die Übereinstimmung mit dem 5-Phenylazo-4-phenyl-2-acetyl-p-tolylaminothiazol ist eine völlige, wie auch die Analyse bestätigte.

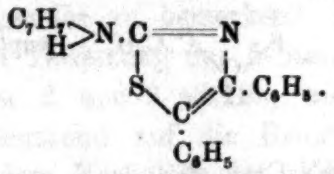
0,1105 g gaben 12,4 ccm N_2 bei 8,5° und 763 mm.
Ber. für $C_{24}H_{20}N_4SO$: N 13,59 Gef. 13,51 %.

Das Brom ist also bei dieser Reaktion durch die Azo-

gruppe eliminiert worden, wobei der Alkohol als Reduktionsmittel gewirkt hat.

Um nun noch einen dritten einwandfreien Beweis zu haben, daß die Azogruppe in 5-Stellung des Thiazolrings eintritt, daß also bei besetzter 5-Stellung kein Azoderivat entstehen kann, wurde in diese Phenyl eingeführt, indem p-Tolylthioharnstoff mit Bromdesoxybenzoin kondensiert wurde.[1])

4-5-Diphenyl-2-p-tolylaminothiazol,



,5 g Bromdesoxybenzoin[2]) und 2 g p-Tolylthioharnstoff wurden kurze Zeitlang in alkoholischer Lösung erhitzt, 1 g Pyridin zugegeben und erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt schied sich in Form farbloser Nadeln aus und wurde aus gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisiert; Fp. 178°.

0,1562 g gaben 10,5 ccm N_2 bei 11° und 763 mm.
Ber. für $C_{22}H_{18}N_2S$: N 8,19 Gef. 8,01 %.

Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin.

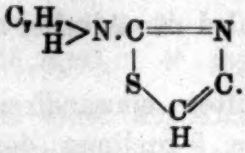
Das salzsaure Salz ist sehr schwer löslich in Wasser wie in konz. Salzsäure.

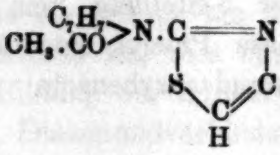
Der Versuch, die Base mit Phenyldiazoniumchloridlösung in Reaktion zu bringen, ergab in der Tat das erwartete negative Resultat.

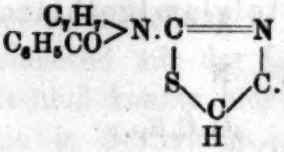
Es war nun von Interesse, das Verhalten der wichtigsten im Laufe dieser Arbeit beschriebenen Aminothiazole und Iminothiazoline gegen Diazolösung zu untersuchen, um event. konstitutionelle Einflüsse konstatieren zu können. Folgende Zusamenstellung enthält die Ergebnisse:

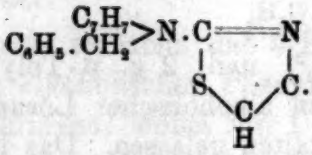
---

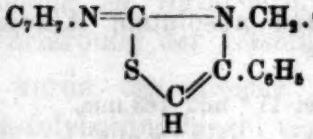
[1]) Ann. Chem. 250, 243.
[2]) Ann. Chem. 155, 68; Ber. 21, 1355.

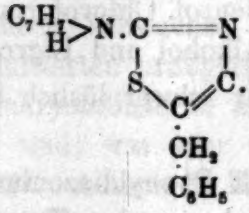
1.  kuppelt.

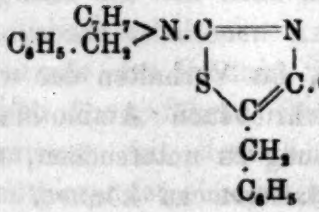
2.  kuppelt nicht.

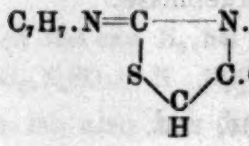
3.  kuppelt nicht.

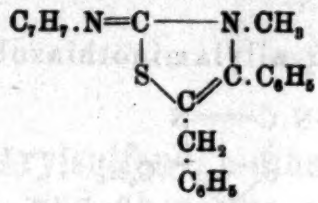
4.  kuppelt.

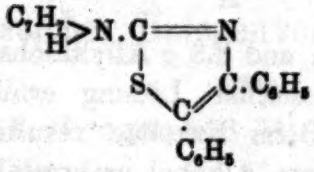
5.  kuppelt nicht.

6.  kuppelt nicht.

7.  kuppelt nicht.

8.  kuppelt nicht.

9.  kuppelt nicht.

10.  kuppelt nicht.

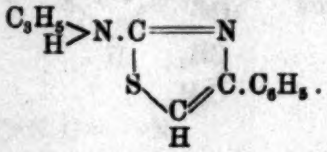
Hierzu ist folgendes zu bemerken: Daß 6, 7, 9 und 10 kuppeln, ist bei der Besetzung der 5-Stellung von vornherein ausgeschlossen. Bei 2 und 3 wirken, wie zu erwarten, die sauren Gruppen hemmend auf die Reaktionsfähigkeit gegen Diazolösung. Aus dem Verhalten der anderen Körper jedoch können wir konstatieren, daß ein ganz schroffer und typischer Gegensatz zwischen Aminothiazolen und Iminothiazolinen besteht: erstere kuppeln mit Diazolösung, letztere nicht.

Diese Tatsache dürfte einige Wichtigkeit haben, da man mit ihrer Hilfe rasch konstatieren kann, ob ein monosubstituierter Thioharnstoff mit Bromacetophenon oder analogen α-Halogenketonen derart reagiert, daß der Ammoniakrest im Thiazolring gebunden wird, oder umgekehrt. Im ersteren Falle entsteht ja, wie in dieser Arbeit bewiesen ist, ein Aminothiazol, das also mit Diazolösung ein Azoderivat gibt, im letzteren Falle jedoch entsteht ein Iminothiazolin, das nicht mit Diazolösung reagieren würde.

Daß der Ringschluß nach dem Aminrest zu erfolgt, ist freilich nur dann anzunehmen, wenn RNH_2 eine erheblich stärkere Base als Ammoniak ist, aber auch dann nicht mit Bestimmtheit. Als Beispiel wurde Allylthioharnstoff gewählt; nach Ostwald[1]) ist Allylamin eine doppelt so starke Base als Ammoniak.

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 362.

4-Phenyl-2-allylaminothiazol,



4 g Bromacetophenon und 2,3 g Allylthioharnstoff wurden kurze Zeitlang in alkoholischer Lösung erhitzt und dann 1,5 g Pyridin zugefügt. Beim Erkalten resultierten farblose Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden; Fp. 73°.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin.

0,1793 g gaben 20,0 ccm N_2 bei 13° und 763 mm.
Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S$: N_2 12,96 Gef. 13,17 %.

Der Körper lieferte glatt mit Diazolösung ein rot gefärbtes Azoderivat. Er ist also ein Aminothiazol von der oben angegebenen Konstitution.

Demnach scheint es, als ob alle monosubstituierten Thioharnstoffe unabhängig von den Basizitätsverhältnissen aus sterischen Beständigkeitsgründen stets nur Aminothiazole lieferten und nicht der Ringschluß nach der Alkylaminreste des Thioharnstoffs zu erfolgen kann.

Ein näheres Studium dieser Verhältnisse möge späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Über Arylsulfon-α,α-dihalogenacetonitrile, RSO_2CX_2CN, und über eine eigenartige Reduktion solcher Halogenverbindungen;

von

J. Tröger und W. Kroseberg.

(Mitteilung aus dem pharmaz.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf Arylsulfonacetonitrile der allgemeinen Formel RSO_2CH_2CN haben J. Tröger und E. Lux[1]) Natriumverbindungen von Oximen der Arylsulfonformylcyanide $RSO_2.C(NONa)CN$ erhalten, von denen man hätte erwarten können, daß sie bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren NOH gegen O austauschen würden. Praktisch hat sich bisher dieser Austausch, der somit von einer Verbindung RSO_2CH_2CN zu einer Verbindung RSO_2COCN hätte führen müssen, nicht ermöglichen lassen. Scheinbar sind die hierzu nötigen Bedingungen nicht getroffen worden oder Körper von der Formel RSO_2COCN sind nicht existenzfähig und werden weiter gespalten. In der oben zitierten Abhandlung ist nun ferner gezeigt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel $RSO_2C(NONa)CN$ in wäßriger Lösung mit freiem Brom reagieren. Hierbei tritt Br_2 für die Gruppe (NONa) ein und man gelangt so zu Verbindungen $RSO_2.C(Br_2)CN$. J. Tröger und E. Lux haben auf diese Weise die Verbindungen $C_6H_5SO_2.C(Br_2)CN$; $p\text{-}ClC_6H_4SO_2.C(Br_2)CN$; $p\text{-}BrC_6H_4SO_2C(Br_2)CN$ und $p\text{-}J.C_6H_4SO_2.C(Br_2)CN$ dargestellt und vergleichsweise dieselben Produkte auch aus den Nitrilen RSO_2CH_2CN durch Bromeinwirkung gewonnen. Da es nun nicht ausgeschlossen war, durch Ersatz der beiden Halogenatome durch O zu Verbindungen $RSO_2.CO.CN$ zu gelangen, so wurden solche dibromierte und vor allem dichlorierte Arylsulfonacetonitrile bereitet, um die Reaktionsfähigkeit ihrer

[1]) Arch. Pharm. 247, 624.

Halogenatome zu studieren. Die Bromverbindungen boten hinsichtlich ihrer Darstellung keine Schwierigkeiten, hingegen gelang die Darstellung der Chlorverbindungen nicht ohne weiteres und sind zur Gewinnung solcher Verbindungen verschiedene Wege eingeschlagen worden. Versuche, durch Einleiten von Chlorgas in eine kalte oder warme wäßrige Lösung der Natriumsalze der Oxime $RSO_2C(NONa)CN$ zu Dichlorderivaten $RSO_2.C(Cl_2)CN$ zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es trat zwar eine Umsetzung ein, doch führte diese immer nur zu öligen Produkten, die trotz langen Stehens nicht krystallisierten und auch beim Einimpfen mit bereits auf anderem Wege erhaltenen Dihalogenverbindungen keine Neigung zum Krystallisieren zeigten; so daß anzunehmen ist, daß obige Natriumsalze gegenüber Chlor und Brom nicht das gleiche Verhalten zeigen. Hierfür sprechen auch zahlreiche an solchen öligen Produkten ausgeführte Analysen, bei denen durchschnittlich nur halb so viel Chlor gefunden wurde als einer Dichlorverbindung $RSO_2:C(Cl_2)CN$ entspricht. Als nun zur Gewinnung der Dichlorverbindungen Chlor in die Eisessiglösung der Nitrile $RSO_2.CH_2CN$ in der Wärme eingeleitet wurde, zeigte sich, daß wenn $R = C_6H_5$ die Reaktion glatt verläuft, während, wenn $R = C_6H_4.CH_3(p)$ oder $C_6H_4Cl(p)$, eine glatte Umsetzung nicht erzielt wird. Dieser Weg zur Gewinnung der gewünschten Dichlorverbindungen führt also nur in beschränktem Maße zum Ziele. Durch das Radikal belastende Substituenten wird die direkte Einwirkung des Chlors erschwert. Da bekanntlich die Arylsulfonacetonitrile in verdünnter wäßriger Natronlauge leicht löslich sind, so wurde auch die Einwirkung des Chlors auf ätzalkalische Lösungen der Arylsulfonacetonitrile geprüft. Hierbei trat zwar Chlorierung in der CH_2-Gruppe ein, doch führte diese Reaktion unter Abspaltung der CN-Gruppe zu chlorierten Sulfonen RSO_2CHCl_2, deren Entstehung wahrscheinlich so zu erklären ist, daß CN zu COOH verseift und aus der intermediär entstandenen Carbonsäure dann CO_2 abgespalten wird. Diese Annahme steht mit der von Engelhardt[1]) gemachten Beobachtung, daß bei Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfonessig-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 540.

säure in Gegenwart von Wasser das Dichlormethylphenylsulfon $C_6H_5SO_2CHCl_2$ entsteht, im Einklang. Als zu einer allgemeinen Darstellung von Arylsulfon-α,α-dihalogenacetonitrilen geeigneten Methode hat sich die Einwirkung von naszierendem Chlor auf die Arylsulfonacetonitrile erwiesen, und es konnten auf diesem Wege alle gewünschten Halogenderivate ohne Ausnahme erhalten werden. Leider sind die weiteren Versuche, die beiden Halogenatome in den Arylsulfondichlor(brom)acetonitrilen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd gegen Hydroxyl bzw. O auszutauschen, an praktischen Schwierigkeiten gescheitert. In alkoholischer Lösung reagiert zwar Ag_2O in gelinder Wärme sofort, doch ist es bisher nicht gelungen, ein einheitliches Produkt auf diesem Wege zu bereiten. Es wurde schließlich auch die Einwirkung anderer Agentien auf obengenannte Dihalogenderivate studiert und bei dieser Gelegenheit ist ein ganz eigenartiger Fall von Reduktion beobachtet worden. Die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz führte in alkoholischer Lösung die Arylsulfondichloracetonitrile in der Wärme in die halogenfreien Ausgangsnitrile zurück. Die beiden Chloratome werden abgespalten, bilden NaCl und werden durch 2 H ersetzt. Diese H-Atome stammen von Wasser, dessen Hydroxylionen mit dem $C_6H_5SO_2$-Rest die Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_2OH$ geben, deren Bildung sich durch die saure Reaktion des Reaktionsgemisches kenntlich macht. Der Reduktionsvorgang spielt sich im Sinne folgender Gleichung ab:

$$RSO_2CCl_2CN + 2\,C_6H_5SO_2Na + 2\,H_2O = 2\,NaCl + 2\,C_6H_5SO_2OH + RSO_2CH_2CN.$$

Die als Nebenprodukt auftretende Benzolsulfosäure wurde durch ihr Amid als solche identifiziert. Der Ersatz der beiden Chlor- durch Wasserstoffatome mittels eines neutralen Salzes ist entschieden ein abnormer Reduktionsvorgang. Ein Analogon hierzu bietet die von J. Tröger und K. Artmann[1]) beobachtete Bildung eines Phenylsulfon-β-naphthylsulfonpropans bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf das Dibromid des Allyl-β-naphthylsulfons, die, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich, einen Ersatz des einen Bromatomes

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 484.

durch das Benzolsulfonradikal unter gleichzeitiger Reduktion des zweiten Bromatoms erkennen läßt.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH_2SO_2C_{10}H_7 \end{array} + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O =$$

$$2\,NaBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_{10}H_7 \end{array} + C_6H_5SO_2OH.$$

Die oben erwähnte auffallende Reduktionserscheinung ist an mehreren Arylsulfondichloracetonitrilen geprüft und hat immer die halogenfreien Arylsulfonacetonitrile ergeben.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Chlorgas auf Arylsulfonacetonitrile in Eisessig. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, führt dieser Weg nur beim Benzolsulfonacetonitril zu der gewünschten Dichlorverbindung und der Eintritt gewisser Substituenten in den Benzolkern erschwert die direkte Einwirkung von Chlor außerordentlich.

Benzolsulfonacetonitril und Chlor. Das nach den Angaben von J. Tröger und W. Hille[1]) bereitete Nitril (Schmp. 114°) wurde in der Wärme in Eisessig gelöst und in die klare Lösung ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Während des Chloreinleitens abgeschiedene Produkte werden durch erneuten Zusatz von Eisessig in Lösung gebracht, nach längerem Einleiten unterbricht man die Chlorierung, gießt die klare Lösung in Wasser, bringt das aus der milchigen Flüssigkeit sich ölig abscheidende Chlorierungsprodukt durch Eiskühlung zum Festwerden und krystallisiert dann aus Alkohol, aus dessen Lösung sich die Verbindung in weißen glänzenden Prismen beim längeren Stehen an einem kühlen Orte abscheidet. Das Chlorierungsprodukt wird sehr leicht ölig in überschmolzenem Zustande erhalten, kann aber leicht durch Einimpfen in feste

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 201—235.

Form gebracht werden. Ist man daher einmal im Besitz des krystallinischen Produktes, so lassen sich ölig abgeschiedene Produkte, die man zweckmäßig der Flüssigkeit durch Ausäthern entzieht, nach Trocknen der ätherischen Lösung mittels Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers durch Impfen leicht zum Festwerden bringen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man so das Benzolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $C_6H_5SO_2CCl_2CN$, in Form glänzender Prismen, die bei 57° schmelzen und in Eisessig, Alkohol, Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Im Gegensatz zu dem in kalter Natronlauge leicht löslichen Benzolsulfonacetonitril, $C_6H_5SO_2CH_2CN$, ist das Benzolsulfon-α,α-dicloracetonitril in Natronlauge, wie vorauszusehen war, nicht mehr löslich. Daß in dem Chlorierungsprodukte eine Verbindung von obiger Formel vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2319 g gaben 0,3252 g CO_2 und 0,0486 g H_2O, entsprechend 38,24 % C und 2,34 % H.
II. 0,1137 g gaben 0,1304 g AgCl, entsprechend 28,36 % Cl.
III. 0,2006 g gaben 10,1 ccm N bei 23° und 774 mm, entsprechend 5,75 % N.
IV. 0,1122 g gaben 0,1029 g $BaSO_4$, entsprechend 12,6 % S.

Ber. auf die Formel	Gef.:			
$C_6H_5SO_2CCl_2CN$:	I	II	III	IV.
C_8 = 38,40	38,24	—	—	— %
H_5 = 2,00	2,34	—	—	— „
N = 5,60	—	—	5,75	— „
Cl_2 = 28,40	—	28,36	—	— „
S = 12,80	—	—	—	12,6 „ .

Weitere Versuche, die eine direkte Chlorierung des p-Toluolsulfonacetonitrils und des p-Chlorbenzolsulfonacetonitrils bezweckten, haben, wie in der Einleitung bereits betont, nicht zu einheitlich zusammengesetzten Produkten geführt und ist deshalb zur Darstellung derartiger dichlorierter Nitrile die Einwirkung von naszierendem Chlor nötig.

II. Einwirkung von Chlorgas auf die Natriumsalze der Oxime der Arylsulfonformylcyanide, $RSO_2C(NONa)CN$. Nach J. Tröger und E. Lux[1]) war es möglich, in den genannten Oximen NOH gegen 2 Bromatome auszutauschen, wenn man auf die neutral reagierenden wäßrigen

[1]) A. a. O.

Lösungen der Natriumsalze der Oxime der Arylsulfonformylcyanide Brom einwirken läßt. Als nun, um die NONa-Gruppe durch 2 Chloratome zu ersetzen, in die wäßrige Lösung des nach J. Tröger und Prochnow[1]) bereiteten Natriumsalzes des Oxims von Benzolsulfonformylcyanid, $C_6H_5SO_2$. C(NONa)CN, Chlorgas unter gleichzeitigem Erwärmen eingeleitet wurde, färbte sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit blau und schließlich resultierte, nachdem die Blaufärbung wieder verschwunden war, ein gelbes klares Öl. Ein solches durch eine viertelstündige Chlorierung erhaltenes gereinigtes und getrocknetes Öl gab bei der Analyse einen Chlorgehalt, der für ein einheitliches Reaktionsprodukt nicht zu sprechen scheint.

0,2376 g gaben 0,1080 g AgCl, entsprechend 11,24 % Cl.

Eine Verbindung $C_6H_5SO_2CCl_2CN$, deren Entstehung man hätte annehmen sollen, würde 28,36 % Chlor fordern, während eine Verbindung $C_6H_5SO_2CHCl.CN$ einen Chlorgehalt von 16,47 % verlangt. Bei einem anderen Versuche wurde eine Stunde lang chloriert. Die Analyse gab einen etwas höheren, aber für ein Dihalogenderivat viel zu niedrigen Chlorgehalt.

0,3629 g (Öl) gaben 0,2190 g Cl, entsprechend 14,92 % Cl.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde mehrere Stunden lang in der Wärme chloriert. Hierbei resultierte ein öliges, nach längerem Stehen zu durchsichtigen, rhombischen Nadeln erstarrendes Öl. Dieses Produkt schien nicht einheitlich, es sinterte bei 50° und schmolz bei 54°. Für das bei 57° schmelzende Benzolsulfon-$\alpha\,\alpha$,-dichloracetonitril ist der Chlorgehalt viel zu niedrig.

0,2012 g gaben 0,1457 g AgCl, entsprechend 17,91 % Cl.

Analoge Versuche sind auch mit dem Natriumsalze des Oxims von p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid ausgeführt. Auch hier entstanden bei der Einwirkung von Chlor nur ölige Reaktionsprodukte, die weder durch längeres Stehen, noch nach Einimpfen von auf anderem Wege dargestelltem festen p-Chlorbenzolsulfon-α, α-dichloracetonitril krystallinisch erhalten werden konnten. Da somit die Einwirkung von Chlor auf die Natriumoximderivate der Einwirkung von Brom nicht analog verlief und auch nur zu Gemischen zu führen schien, so sind die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt, zumal ja in der Einwirkung von naszierendem Chlor auf die

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 123—138.

Arylsulfonacetonitrile schließlich ein bequemer Weg zur Darstellung der α,α-Dihalogenderivate gefunden wurde.

III. Einwirkung von Chlor auf die Lösung der Arylsulfonacetonitrile in Natronlauge. Als zu einer Lösung des Benzolsulfonacetonitrils $C_6H_5SO_2CH_2CN$ (Schmelzpunkt 114°) in wenig Natronlauge bei verschiedenen Versuchsreihen wechselnde Mengen einer verdünnten Natriumhypochloritlösung in der Kälte gegeben wurden, schieden sich beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser weiße krystallinische Produkte aus, die scheinbar Gemische von unverändertem Nitril und neuen Reaktionsprodukten darstellen, denn ihre Schmelzpunkte schwankten innerhalb folgender Grenzen: 42°—48°, 50°—73°, 52°—60°, 50°—55°. Alle diese Körper enthielten Chlor, Stickstoff und Schwefel. Als ein großer Überschuß von unterchlorigsaurem Natrium mit der alkalischen Nitrillösung zur Reaktion gebracht wurde, entstand ein chlorhaltiges, sticktofffreies Produkt, das aus Alkohol in glasglänzenden prismatischen, bei 59° schmelzenden Krystallen erhalten wurde und sich als das bereits von Engelhardt auf anderem Wege erhaltene Dichlormethylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2CHCl_2$, erwies. Hierfür spricht auch nachstehende Chlorbestimmung, die ebenso wie alle weiteren in dieser Arbeit angeführten Halogenbestimmungen nach dem höchst eleganten Verfahren von Baubigny und Chavanne[1]) ausgeführt wurde.

0,1836 g gaben 0,2332 g AgCl, entsprechend 31,41 % Cl. Das erwähnte Sulfon verlangt 31,5 % Cl.

Da also auch dieser Weg nicht zum Ziele führte, so sind weitere Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt worden.

IV. Einwirkung von naszierendem Chlor auf Arylsulfonacetonitrile. Man gibt zu der erkalteten Lösung des Arylsulfonacetonitrils in Eisessig ganz allmählich in kleinen Portionen die zur Einführung von 2 Chloratomen nötige Chlorkalkmenge (auf 1 Mol. Nitril sind 4 Atome Chlor nötig). Da indessen auch bei sehr vorsichtigem Zusatz des Chlorkalks, meist gegen Ende der Chlorierung geringe Mengen freien Chlors entweichen, ohne chlorierend gewirkt zu haben, so ist

[1]) Compt. rend. 138, 85.

zweckmäßig der Chlorkalk in einem Überschuß anzuwenden. In den meisten Fällen hat ein Chlorüberschuß keine weitere Einwirkung auf das Reaktionsprodukt, doch erfolgte beim o-Anisolsulfonacetonitril sowie bei dem Pseudocumolsulfonacetonitril bei größerem Chlorkalküberschuß außer dem Ersatz der beiden H-Atome der Methylengruppe durch Chlor noch eine weitere Chlorierung, so daß also hier Vorsicht beim Chlorieren geboten ist. Um nun ein mit naszierendem Chlor bereitetes Dichlorderivat zu isolieren, gießt man, nachdem man eine zur Chlorierung ausreichende Menge Chlorkalk in die Eisessiglösung des Nitrils eingetragen hat, die Reaktionsflüssigkeit in viel Wasser, filtriert das flockig sich abscheidende Produkt ab und krystallisiert es nach dem Trocknen aus Alkohol bzw. Ligroin und Petroläther.

Benzolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $C_6H_5SO_2.CCl_2CN$. Dieser oben schon angeführte Körper entsteht glatt, wenn man in der eben geschilderten Weise naszierendes Chlor auf Benzolsulfonacetonitril[1]) einwirken läßt. Er zeigte denselben Schmelzpunkt (57°) wie das auf anderem Wege bereitete Produkt; ein Gemisch der nach beiden Methoden erhaltenen Dichlorverbindung zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Analyse bestätigte, daß es sich um obiges Dichlorderivat handelt.

0,2188 g gaben 0,2506 g AgCl, entsprechend 28,32 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5SO_2CCl_2CN$:	Gefunden:
Cl = 28,40	28,32 %.

p-Chlorbenzolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $ClC_6H_4SO_2.CCl_2CN$, aus p-Chlorbenzolsulfonacetonitril (Schmelzpunkt 169°) mit naszierendem Chlor. Das Dichlorderivat erhält man aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei 96°—97° schmolzen.

I. 0,1982 g gaben 0,2982 g AgCl, entsprechend 37,20 % Cl.
II. 0,2036 g gaben 8,6 ccm N bei 16° und 764 mm, entsprechend 4,92 % N.

Berechnet auf die Formel $ClC_6H_4SO_2CCl_2CN$:	Gefunden: I	II
Cl = 37,43	37,20	— %
N = 4,92	—	4,92 „ .

[1]) Dieses sowie die weiteren in dieser Arbeit benutzten Nitrile sind nach J. Tröger und W. Hille (dies. Journ. [2] 71, 226) bereitet.

p-Brombenzolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $BrC_6H_4SO_2CCl_2.CN$, erhält man aus dem p-Brombenzolsulfonacetonitril (Schmp. 194°) bei Einwirkung von naszierendem Chlor. Das aus Alkohol krystallisierte Dichlorderivat bildet weiße derbe, bei 105°—106° schmelzende Nadeln. Bei Bestimmung des Chlor- und Bromgehaltes wurde das Gemisch von AgBr und AgCl in einem bei 120° getrockneten Allihnschen Röhrchen abfiltriert und nach Bestimmung der Summe von AgBr + AgCl durch Überleiten von Chlor das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt. Aus der Differenz wurde dann in bekannter Weise der Gehalt an Cl und Br ermitelt.

0,3754 g gaben 0,5459 g AgCl + AgBr, nach Überleiten von Chlor 0,4956 g AgCl, entsprechend 24,09 % Br und 21,98 % Cl.

Berechnet auf die Formel $BrC_6H_4SO_2CCl_2CN$:	Gefunden:
Br = 24,31	24,09 %
Cl = 21,58	21,98 „ .

p-Jodbenzolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $JC_6H_4SO_2CCl_2CN$, entsteht aus dem p-Jodbenzolsulfonacetonitril (Schmp. 213°—214°) und naszierendem Chlor. Das Dichlorderivat krystallisiert aus Alkohol in weißen flachen Prismen vom Schmelzpunkte 111°—112°. Die nach Baubigny und Chavanne ausgeführte Halogenbestimmung gestattet hier direkt die automatische Trennung der beiden Halogene.

0,3101 g gaben 0,2388 g AgCl und 0,1951 g AgJ, entsprechend 19,04 % Cl und 33,99 % J.

Berechnet auf die Formel $JC_6H_4SO_2CCl_2CN$:	Gefunden:
J = 33,78	33,99 %
Cl = 18,88	19,04 „ .

p-Toluolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $CH_3C_6H_4SO_2CCl_2.CN$, entsteht von allen angeführten Dihalogenderivaten mit naszierendem Chlor am leichtesten, konnte aber beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des p-Toluolsulfonacetonitrils (Schmp. 145°—146°) nicht erhalten werden. Bei Darstellung obengenannter Dichlorverbindung erwies sich überschüssiger Chlorkalk als unschädlich.

Aus Alkohol erhält man obige Dichlorverbindung in weißen, breiten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 92°.

I. 0,2177 g gaben 0,3304 g CO_2 und 0,0558 g H_2O, entsprechend 41,39 % C und 2,87 % H.
II. 0,1980 g gaben 9,4 ccm N bei 21° und 762 mm, entsprechend 5,38 % N.
III. 0,2919 g gaben 0,3146 g AgCl, entsprechend 26,65 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_7H_7SO_2CCl_2CN$:		Gefunden: I	II	III	
C	= 40,91	41,39	—	—	%
H	= 2,65	2,87	—	—	„
N	= 5,30	—	5,38	—	„
Cl	= 26,89	—	—	26,65	„ .

α-Anisolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $(OCH_3)C_6H_4SO_2CCl_2CN$, entsteht aus o-Anisolsulfonacetonitril (Schmp. 84°—85°) und naszierendem Chlor in Eisessig. Das nach dem Ausfällen mit Wasser wiederholt aus Alkohol krystallisierte Dichlorderivat bildet weiße derbe, bei 121° schmelzende Nadeln.

I. 0,2113 g gaben 0,3000 g CO_2 und 0,0569 g H_2O, entsprechend 38,72 % C und 3,01 % H.
II. 0,1976 g gaben 0,2018 g AgCl, entsprechend 25,25 % Cl.
III. 0,2003 g gaben 8,9 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 5,08 % N.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(OCH_3)SO_2CCl_2CN$:		Gefunden: I	II	III	
C	= 38,57	38,72	—	—	%
H	= 2,50	3,01	—	—	„
N	= 5,00	—	—	5,08	„
Cl	= 25,36	—	25,25	—	„ .

Bei einem anderen Versuche wurde zur Gewinnung des naszierenden Chlors Chlorkalk im Überschuß angewandt. Hier resultierte, wie nachstehende Chlorbestimmung zeigt, ein chlorreicheres Produkt, dessen Entstehung entweder durch eine Spaltung oder durch eine Chlorsubstitution im Benzolkern zu erklären ist. Die Analyse eines solchen mit Chlorkalküberschuß bereiteten Produktes ergab einen Chlorgehalt von 29,56 % Chlor, während ein normales Dichlorsubstitut 25,36 % Cl verlangt.

p-Phenetolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $C_2H_5O.C_6H_4SO_2CCl_2CN$. Das aus dem p-Phenetolsulfonacetonitril

(Schmp. 140°—141°) gewonnene Dichlorderivat wurde zunächst aus Alkohol, dann aus Petroläther und Ligroin umkrystallisiert. Es bildet lange weiße, glänzende, bei 95° schmelzende Prismen.

I. 0,1992 g gaben 0,1918 g AgCl, entsprechend 23,81 % Cl.
II. 0,1961 g gaben 8,6 ccm N bei 23° und 774 mm, entsprechend 4,98 % N.
III. 0,1995 g gaben 0,1540 g $BaSO_4$, entsprechend 10,60 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2CCl_2CN$:	Gefunden: I	II	III
Cl = 24,12	23,81	—	— %
N = 4,76	—	4,98	— „
S = 10,89	—	—	10,60 „ .

ψ-Cumolsulfon-α,α-dichloracetonitril, $(CH_3)_3C_6H_2SO_2CCl_2CN$, erhält man aus dem bei 110°—111° schmelzenden Pseudocumolsulfonacetonitril mit naszierendem Chlor. Krystallisiert aus Alkohol in weißen derben Prismen, die bei 103°—104° schmelzen.

I. 0,1944 g gaben 0,1934 g AgCl, entsprechend 24,60 % Cl.
II. 0,2249 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 763 mm, entsprechend 4,95 % N.

Berechnet auf die Formel $(CH_3)_3C_6H_2SO_2CCl_2CN$:	Gefunden: I	II
Cl = 24,32	24,60	— %
N = 4,79	—	4,95 „ .

Wie beim o-Anisolderivat liefert auch beim ψ-Cumylderivat eine längere Chlorierung ein Produkt, das einen höheren Chlorgehalt als ein Dichlorsubstitut aufweist. Bei einer solchen Chlorierung wurde z. B. eine bei 89°—90° schmelzende stickstoffhaltige Chlorverbindung mit einem Chlorgehalt von 26,80 % erhalten, ein Zeichen also, daß, wenn nicht eine Aufspaltung der CN-Gruppe erfolgt ist, scheinbar eine weitere Chlorsubstitution in der Arylsulfongruppe eingetreten ist.

α-Naphthalinsulfon-α,α-dichloracetonitril, $C_{10}H_7SO_2CCl_2CN$, aus dem bei 109° schmelzenden α-Naphthalinsulfonacetonitril dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schwach gefärbte kleine Nadeln vom Schmp. 118°.

I. 0,2084 g gaben 0,1978 g AgCl, entsprechend 23,48 % Cl.
II. 0,2003 g gaben 8,4 ccm N bei 22° und 760 mm, entsprechend 4,73 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_7SO_2CCl_2CN$:	Gefunden: I	II
Cl = 23,63	23,48	— %
N = 4,67	—	4,73 „ .

V. Einwirkung von Brom auf Arylsulfonacetonitrile. Da bisher von Tröger und Lux nur wenige Dibromverbindungen der genannten Nitrile bereitet sind, so sind noch einige weitere Vertreter von der allgemeinen Formel RSO_2CBr_2CN dargestellt worden. Die Methode der Darstellung war immer die gleiche und bestand darin, daß die mit der berechneten Brommenge versetzte Eisessiglösung des Nitrils mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und das durch Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in viel Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt nach dem Waschen und Trocknen aus Alkohol oder Ligroin krystallisiert wurde.

p-Toluolsulfon-α,α-dibromacetonitril, $CH_3C_6H_4SO_2CBr_2CN$, aus dem p-Toluolsulfonacetonitril und Brom erhalten, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange weiße, bei 121° schmelzende Prismen.

I. 0,2010 g gaben 0,2148 g AgBr, entsprechend 45,47 % Br.
II. 0,2066 g gaben bei 20° und 772 mm 7,6 ccm N, entsprechend 4,25 % N.

Berechnet auf die Formel $C_7H_7SO_2CBr_2CN$:	Gefunden: I	II
Br = 45,32	45,47	— %
N = 3,97	—	4,25 „ .

o-Anisolsulfon-α,α-dibromacetonitril, $CH_3OC_6H_4SO_2CBr_2CN$. Das aus dem o-Anisolsulfonacetonitril durch Einwirkung von Brom erhaltene Produkt krystallisiert man erst aus Alkohol, dann aus Ligroin. Man erhält so kleine weiße, bei 123° schmelzende Prismen.

I. 0,1974 g gaben 0,2001 g AgBr, entsprechend 43,14 % Br.
II. 0,2001 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 3,77 % N.

Berechnet auf die Formel $CH_3O.C_6H_4SO_2CBr_2CN$:	Gefunden: I	II
Br = 43,36	43,14	— %
N = 3,79	—	3,77 „ .

p-Phenetolsulfon-α,α-dibromacetonitril, $C_2H_5OC_6H_4SO_2CBr_2CN$, aus p-Phenetolsulfonacetonitril und Brom erhalten, weiße derbe, bei 118° schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

I. 0,2106 g gaben 0,2072 g AgBr, entsprechend 41,87 % Br.
II. 0,2065 g gaben 7,0 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 3,78 % N.

Berechnet auf die Formel $C_2H_5OC_6H_4SO_2CBr_2CN$:	Gefunden: I	II
Br = 41,77	41,87	— %
N = 3,61	—	3,78 „ .

ψ-Cumolsulfon-α,α-dibromacetonitril, $(CH_3)_3C_6H_2SO_2CBr_2CN$. Das bei Bromeinwirkung aus dem Pseudocumolsulfonacetonitril erhaltene Produkt krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 123° schmelzenden Prismen.

I. 0,2186 g gaben 0,2150 g AgBr, entsprechend 41,86 % Br.
II. 0,2014 g gaben 6,5 ccm N bei 25° und 768 mm, entsprechend 3,62 % N.

Berechnet auf die Formel $(CH_3)_3C_6H_2SO_2CBr_2CN$:	Gefunden: I	II
Br = 41,99	41,86	— %
N = 3,68	—	3,62 „ .

α-Naphthalinsulfon-α,α-dibromacetonitril, $C_{10}H_7SO_2CBr_2CN$, wird analog aus α-Naphthalinsulfonacetonitril erhalten. Bildet schwach gelb gefärbte, bei 146° schmelzende Nadeln.

I. 0,2054 g gaben 0,1996 g AgBr, entsprechend 41,35 % Br.
II. 0,2128 g gaben 6,9 ccm N bei 22° und 770 mm, entsprechend 3,71 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_7SO_2CBr_2CN$:	Gefunden:
Br = 41,14	41,35 %
N = 3,61	3,71 „ .

VI. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Arylsulfondihalogenacetonitrile. Wie oben in der Einleitung schon hervorgehoben, läßt sich in den dihalogenierten Arylsulfonacetonitrilen $RSO_2.C(Hlg)_2CN$ das Halogen wieder durch Wasserstoff ersetzen, wenn man auf die Halogenverbindungen benzolsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung längere Zeit in der Wärme einwirken läßt. Dieser eigen-

artige Reduktionsprozeß läßt sich so erklären, daß die Benzolsulfinsäure beim Übergang in Benzolsulfonsäure den zur Oxydation nötigen Sauerstoff dem anwesenden Wasser entzieht und daß die beiden H-Atome des Wassers nach Austritt des Halogens als Halogennatrium für Halogen eintreten.

$$RSO_2C(Hlg)_2CN + 2\,C_6H_5SO_2Na + 2\,HOH = 2\,NaHlg + 2\,C_6H_5SO_2OH + RC_6H_5CH_2CN.$$

Daß aus dem zur Reduktion dienenden benzolsulfinsauren Salze tatsächlich Benzolsulfonsäure entsteht, bestätigt nicht nur die saure Reaktion, die nach längerem Erhitzen bemerkbar wird, sondern diese Tatsache ließ sich auch auf experimentellem Wege beweisen, wenn man die entstandene Benzolsulfosäure über ihr Natriumsalz ins Chlorid und dann in Benzolsulfonamid verwandelt.

Benzolsulfon-α,α-dichloracetonitril und benzolsulfinsaures Natrium. Beide Komponenten werden in Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Abscheidung von Chlornatrium erfolgt. Man dampft dann die Lösung zur Trockne, digeriert den Rückstand mit kaltem Wasser und trennt den in Wasser unlöslichen Teil von der wäßrigen sauren Flüssigkeit. Löst man den unlöslichen Teil in wenig verdünnter Natronlauge und säuert die eventuell filtrierte alkalische Lösung mit Salzsäure an, so wird das Benzolsulfonacetonitril, $C_6H_5SO_2CH_2CN$, abgeschieden. Dasselbe wird aus Alkohol in weißen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 114° erhalten und zeigt sich in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Monochloracetonitril und benzolsulfinsaurem Natrium bereiteten Nitril. Ein Gemisch des auf beiden Wegen erhaltenen Nitrils zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Daß das genannte Nitril tatsächlich vorliegt, bestätigte auch eine Stickstoffbestimmung.

0,2034 g gaben 14,2 ccm N bei 19° und 752 mm, entsprechend 7,9 % N.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5SO_2CH_2CN$:	Gefunden:
N = 7,75	7,90 %.

Neutralisiert man nunmehr das obige saure Filtrat, welches die Benzolsulfonsäure enthalten muß, mit Soda,

nachdem man vorher der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther etwa noch vorhandene Benzolsulfinsäure entzogen hat, verdampft die neutrale Flüssigkeit zur Trockne, verreibt den das benzolsulfonsaure Natrium enthaltenden Rückstand mit Phosphorpentachlorid, erwärmt gelinde, zersetzt dann überschüssiges Pentachlorid mit Wasser und kocht dann das ölig abgeschiedene Benzolsulfonchlorid, nachdem man es durch Dekantieren von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mit wäßrigem Ammoniak, bis alles Öl in Lösung gegangen ist, so erhält man aus der erkaltenden Ammoniakflüssigkeit das Benzolsulfonamid, $C_6H_5SO_2NH_2$, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser weiße, bei 149° schmelzende Nadeln bildete.

p-Chlorbenzolsulfon-α,α-dichloracetonitril und benzolsulfinsaures Natrium. Auch hier wurde beim Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung die Flüssigkeit sauer; der in Wasser unlösliche Teil des Abdampfrückstandes war in Natronlauge löslich, durch Salzsäure aus alkalischer Lösung wieder fällbar, und erwies sich nach dem Reinigen als das von Tröger und Hille[1]) bereits beschriebene p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, $ClC_6H_4SO_2CH_2CN$, vom Schmp. 169°.

p-Brombenzolsulfon-α,α-dichloracetonitril und benzolsulfinsaures Natrium gaben das in Natronlange lösliche, bei 194° schmelzende p-Brombenzolsulfonacetonitril, das in jeder Hinsicht mit dem aus Chloracetonitril und p-brombenzolsulfinsaurem Salz erhaltenen Nitrile sich identisch erwies.

p-Jodbenzolsulfon-α,α-dibromacetonitril und benzolsulfinsaures Natrium. Das nach Tröger und Lux[2]) bereitete Dibromsubstitut gab bei der Reduktion mit genanntem Sulfinat das bereits von Tröger und Hille beschriebene p-Jodbenzolsulfonacetonitril vom Schmelzpunkte 131°.

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 227.
[2]) Arch. Pharm. 247, 648.

p-Toluolsulfon-α,α-dichloracetonitril und benzolsulfinsaures Natrium. Auch hier trat Ersatz der beiden Chlor- durch H-Atome ein und führte zu dem bei 145° bis 146° schmelzenden p-Toluolsulfonacetonitril.

Anhang.

Nachstehend mögen einige Versuchsreihen, die mit den Arylsulfonacetonitrilen bzw. deren Derivaten ausgeführt wurden und die nicht den gewünschten Erfolg hatten, kurz erwähnt sein. So verliefen z. B. Oxydationsversuche mit $KMnO_4$, welche eine direkte Oxydation von RSO_2CH_2CN zu RSO_2COCN bezweckten, negativ. Ferner gelang es nicht, durch Einwirkung einer Jodjodkaliumlösung auf die in Wasser löslichen Oximsalze, $RSO_2C(NONa)CN$, den Rest NONa durch J_2 zu ersetzen, sondern es resultierte hierbei nur das Kaliumsalz der Oximverbindung. So entstand z. B. das Kaliumsalz des Oxims des Benzolsulfonformylcyanides,

$$C_6H_5SO_2C(NOK)CN,$$

in Form schöner goldgelber glänzender Blätter, als die wäßrige Jodjodkaliumlösung zu der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Oxims des Benzolsulfonformylcyanides gegeben wurde. Daß es sich in dem erhaltenen goldgelben Produkte tatsächlich um obiges Kaliumsalz handelt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,2192 g gaben 0,0768 g K_2SO_4, entsprechend 15,74 % K.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5SO_2C(NOK)CN$:	Gefunden:
K = 15,75	15,74 %.

Weitere Versuche, die auf einen Ersatz der beiden H-Atome der CH_2-Gruppe in RSO_2CH_2CN durch die Gruppe NO_2Na hinzielten und die analog den von Wislicenus und Endres[1]) mit Benzylcyanid ausgeführten Versuchen unternommen wurden, blieben erfolglos. Es war das um so auffallender, als bei allen bisher studierten Reaktionen eine

---

[1]) Ber. 35, 1755.

vollständige Analogie zwischen den Arylsulfonacetonitrilen, RSO_2CH_2CN, und dem Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, nachgewiesen werden konnte. Solche, mit Äthylnitrat und Natriumalkoholat bei dem p-Chlorbenzolsulfonacetonitril ausgeführte Versuche, bei denen genanntes Nitril nach dem Lösen in alkoholischem Natriumäthylat und Zugabe der berechneten Menge Äthylnitrat längere Zeit auf Eis stehen blieb, ergaben eine schmutzigbraune warzenartige Kruste, die nach dem Zerreiben mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, bei der Analyse einen Natriumgehalt ergab, der anzeigte, daß Äthylnitrat gar nicht in Reaktion getreten war und es sich in dem abgeschiedenen Produkte nur um eine Natriumverbindung des p-Chlorbenzolsulfonacetonitrils, $ClC_6H_4SO_2CH(Na)CN$ handelt.

0,2526 g gaben 0,0739 g Na_2SO_4, entsprechend 9,49 % Na.

Berechnet auf die Formel $ClC_6H_4SO_2CH(Na)CN$:	Gefunden:
Na = 9,68	9,49 %.

Zur weiteren Bestätigung, daß nur eine Natriumverbindung des Nitrils entstanden war, wurde dieselbe mit Salzsäure zersetzt. Hierbei resultierte nach dem Reinigen des abgeschiedenen Produktes aus Alkohol das bei 169° schmelzende p-Chlorbenzolsulfonacetonitril.

Was sind Basen und Säuren?

von

D. Vorländer.

Kleinste Kleinigkeiten einer Düngemittelanalyse, sowie Alpha und Omega der Nomenklatur einer Kohlenstoffkette sind durch internationale Verabredungen und Kommissionen geregelt und einheitlich gestaltet worden. Definitionen elementarer Begriffe aus dem Gebiete des allgemeinen chemischen Unterrichts scheinen einer Verständigung nicht so leicht zugänglich zu sein:

Stellt man heute im Examen die Frage, was ist eine Base? so kann man sicher sein, von fünf Kandidaten auch fünf verschiedene Antworten zu erhalten, welche die historische Entwicklung der Chemie in den letzten 200 Jahren und den abweichenden Inhalt der verschiedenen Lehrbücher erkennen lassen. So erzählt der eine Kandidat: „Basen sind Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, während Säuren meist aus der Vereinigung von Nichtmetallen mit Sauerstoff hervorgehen.“ Erwidert man darauf mit dem Hinweis, daß das Ammoniumhydroxyd kein Metall enthalte und doch eine Base sei, so kommt der nächste Kandidat mit der Definition: „Basen sind hydroxylhaltige Verbindungen von Metallen oder Nichtmetallen usw.“ Äußert man nun die Frage, ob denn hydroxylfreie Oxyde, wasserfreies Zinkoxyd, Eisenoxyd oder Aluminiumoxyd nicht auch Basen seien, so erfolgt von dem dritten Kandidaten prompt die Antwort: „Diese Oxyde sind Basenanhydride, gebildet durch Wasserabspaltung aus den hydroxylhaltigen Verbindungen“. Danach könnte also Schwefeltrioxyd SO_3 ein Basenanhydrid sein, denn es bildet sich durch Wasserabspaltung aus dem hydroxylhaltigen Hydrat der Base $SO_2(OH)_2$? „Nein“, erwidert der vierte Kandidat mit dem Brustton der Überzeugung, „Basen müssen Hydroxylionen enthalten, welche der Schwefelsäure fehlen“. Daran schließt sich gewöhnlich eine lange Erzählung, welche mit den Worten beginnt: „wenn man den elektrischen Strom durch wäßrige

Lösungen von Basen, Säuren oder Salzen leitet" usw. Basen sollen also Hydroxylionen-Bildner sein, und man gewinnt den Eindruck, als ob chemische Umsetzungen nur in Lösungen vor sich gingen. Geben denn Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd in wäßriger Lösung Hydroxylionen? Gibt es überhaupt Verbindungen der Zusammensetzung $Fe(OH)_3$, $FeO(OH)$, $Zn(OH)_2$ oder $Al(OH)_3$, Hydroxyde, welche man in allen Lehrbüchern formuliert findet? Sicher nicht. Vor ungefähr 25 Jahren ist der Nachweis erbracht worden[1]), daß zwar Eisenoxydhydrat und Tonerdehydrat existieren, wie man zu Zeiten unserer Großväter schon richtig gesagt hat, doch nicht Eisenhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd, wie man heute sagt.[2]) — Bei all diesen Fragen hat der fünfte Kandidat aufmerksam zugehört und glaubt das Richtige zu treffen mit der Bemerkung: „man weiß noch nicht sicher, was eine Base eigentlich ist."

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse bei der Beantwortung der Frage: was ist eine Säure? Hier wird der Wasserstoff meist richtig hervorgehoben. Die Wasserstoffionen lassen sich auf die ihnen gebührende Stellung zurückführen durch den Hinweis, daß es Säuren gibt, deren Wasserstoff sich ohne sogenannte „freie" Wasserstoffionen durch Metall ersetzen läßt (z. B. Ammoniak ⟶ Natriumamid). Immerhin bleiben Schwierigkeiten genug. Ich erinnere an die Entdeckung der „sauren Eigenschaften" des Ozons, welches als solches natürlich niemals sauer sein kann[3]), an die allgemein bekannte Kohlensäure bzw. Schweflige Säure und an Quarz oder Kieselsäure in den „sauren" Gesteinen. Diese Identifizierung von Säure und Säureanhydrid gilt für verhältnismäßig harmlos. Bedenklich ist der Gegensatz zwischen Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren, der seit fast 100 Jahren be-

[1]) van Bemmelen: Rec. trav. chim. Pays Bas 7, 37 (1888); dies. Journ. [2] 46, 497 (1892).

[2]) Die Einführung des Wortes Hydroxyd an Stelle des älteren Namens Oxydhydrat bei Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer, Zink, Mangan, Blei u. a. ist etwa in der Zeit von 1875—1883 hauptsächlich unter dem Einfluß der strukturtheoretischen Entwicklung der organischen Chemie erfolgt. Zur Zeit ist der alte richtige Name Oxydhydrat in fast allen modernen Lehr- und Handbüchern verschwunden.

[3]) Ber. 35, 3038 (1902); 40, 4984 (1907); 41, 472 (1908).

langlos ist und heute noch in Lehrbüchern Erwähnung findet. Richtiger und wichtiger wäre hier die Unterscheidung von O-Säuren, N-Säuren, C-Säuren u. a. je nach der Beziehung, welche man dem Wasserstoff der betreffenden Säure zum Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlenstoff zuschreibt, OH, NH bzw. CH.[1]) Wasserstoffsäuren sind danach unmöglich; es käme denn das Wasserstoffmolekül selbst in Frage.[2])

In unzähligen Fällen wird die Salzbildung durch direkte Addition aus zwei und mehreren Addenden verwechselt mit Salzbildung aus Base und Säure unter Wasserabspaltung. Diese Verwechslung gilt sogar als eine besonders feine wissenschaftliche Errungenschaft. Es gibt mehr als ein Dutzend neuere Abhandlungen über „basische Eigenschaften", in welchen nicht eine einzige wirkliche Base vorkommt. Es werden Vorlesungsexperimente angestellt über die Hydrolyse von Salzen angeblich schwacher Basen (Nitranilin, Diphenylamin), wo keine Rede von Hydrolyse sein dürfte. Hier wird die Hydrolyse, die Aufspaltung eines Salzes in Säure und Base unter Wasseraufnahme, verwechselt mit der Addenden-Dissoziation[3]) der Ammoniumsalze in Amin und Säure ohne Wasseraufnahme. Auf Grund derselben Verwechslung wird eine Farberscheinung „Halochromie" genannt, obwohl sie mit dem salzartigen Charakter der Additionsprodukte gewöhnlich gar nichts zu tun hat.

Daß die Begriffe Salz und Additionsprodukt so oft verwechselt werden, liegt zum Teil in der sehr alten Tradition, zum Teil in dem langen schleppenden Worte „Additionsprodukt". Ich möchte statt dessen das Wort Addukt vorschlagen. Demnach treten Addenden, wie Ammoniak oder Amine mit Säuren bzw. Wasser durch Addition zusammen unter Bildung von Addukten; unter dem Einfluß verschiedener Bedingungen (Temperaturerhöhung, Lösungsmittel) kön-

[1]) Vergl. Ber. 34, 1632 (1901).

[2]) Den auf Grund einer Hypothese gebildeten und deshalb falschen Namen Sauerstoff kann man leider heute nicht mehr in den richtigen Namen Feuerstoff oder Pyrogenium bzw. die Oxyde in Pyride abändern. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß der unrichtige Wortinhalt „Sauerstoff" suggestiv mitwirkt bei der Annahme der Theorie von der „negativen" Natur sauerstoffhaltiger Radikale.

[3]) Ber. 36, 1476 u. 1486 [1903]; Ann. Chem. 341, 1 (1905).

nen sie Addenden-Dissoziation erleiden und in die ursprünglichen Addenden wieder zerfallen; außerdem können sie als Salze bzw. Basen die mannigfachsten Umsetzungen erfahren, Ionen austauschen u. s. f. Dieselben Beziehungen gelten für alle ähnlichen Additionsreaktionen:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

oder $$H_2N\,COONH_4 \rightleftharpoons CO_2 + 2\,NH_3 \text{ usw.},$$

bei denen man genötigt war, die Bezeichnung „nicht elektrolytische Dissoziation" zu gebrauchen.[1])

Hunderte von „Basen" mit ein, zwei und mehreren Stickstoffatomen werden in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie verzeichnet, wo man vergeblich nach Basen suchen wird. Man findet dort vielmehr primäre, sekundäre und tertiäre Amine oder stickstoffhaltige Verbindungen mit einem und mehreren Stickstoffatomen. Berühmt sind unter solchen Pseudobasen die Schiffschen Basen, welche man richtiger Aldamine, Alkylidenamine oder ähnlich benennen kann; man hält jedoch den falschen Namen offenbar für eindrucksvoller. Einer weiten Verbreitung erfreut sich auch noch die Theorie von der „positiven Natur" der Amidogruppen, eine experimentell als unrichtig erwiesene Anschauung, die einzig und allein auf der Verwechslung von Amin und Base beruht.[2])

Wenn solche Irrtümer dem Chemiker von Beruf unterlaufen, wenn die elementaren Grundbegriffe in den besten Leitfäden und Lehrbüchern der Chemie so verschiedenartig definiert und auseinandergesetzt werden, was sollen jetzt alle diejenigen anfangen, welche der Chemie ferner stehen, aber von dem herrschenden Durcheinander Gebrauch machen müssen, wie manche Physikochemiker, Physiologen, Mediziner, Landwirte und unsere Lehrer an den höheren Schulen. Was da alles vor sich geht, ist kaum zu beschreiben. Natürlich wird von dem Physikochemiker die „Stärke" jener Pseudobasen[3]) zahlenmäßig bestimmt, die angebliche Hydrolyse genau

[1]) H. Biltz, Einführung in die unorganische Chemie.

[2]) Ann. Chem. 320, 99 (1901).

[3]) Die Pseudobasen und Pseudosäuren von Hantzsch sind der Formel nach durchaus echte Basen bzw. Säuren. Bei den Untersuchungen von Hantzsch handelt es sich um eine Umlagerung von starken N-Basen in sehr schwache, isomere C-Basen usw.

gemessen; dem Physiologen sind Alkaloide und Aminosäureester „starke Basen", und der „amphotere Charakter" eines Eiweißstoffes als Säure und Base steht außer allem Zweifel. Daß es neben Säuren, Basen und Salzen auch noch andere Verbindungen gibt, die chemisch etwas leisten und bedeuten, ist ziemlich unbekannt.

Man könnte nun den Standpunkt einnehmen, daß dieses Durcheinander wunderschön ist, auch der Schaden geringfügig, der durch die Unordnung angerichtet wird. So schreibt der Verfasser eines Lehrbuches der organischen Chemie:[1])

„Nach dem heutigen Stande unseres Wissens kann man die übliche Auffassung, daß Ammoniak und Amine für sich selbst Basen seien, nicht als richtig annehmen. Es ist jedoch oft zweckmäßig, von den Aminen als Basen zu reden, weswegen die übliche Ausdrucksweise auch hier oft benutzt werden wird."

Ich muß gestehen, daß ich den Schaden für einen gewaltigen halte. Es ist einer Wissenschaft unwürdig, fortgesetzt von bestimmten Dingen zu reden und zu schreiben, dabei aber etwas ganz anderes zu meinen. Der Unterricht in der allgemeinen Chemie wird durch die Verwirrung erschwert. Was sollen Studierende und Schüler für einen Eindruck gewinnen von einer Lehre, in der die Eigenschaften einer anorganischen Base z. B. als Hydroxyl-Bildner zunächst im allgemeinen klar gemacht, dann bei den wichtigen kolloiden Basen als abweichend hingestellt werden, in der aber bei Besprechung der organischen Verbindungen hervorgehoben werden muß: hier meint man mit den Worten Base und basisch überhaupt etwas anderes! Hier gilt noch die alte Definition aus dem Anfang des 18. Jahrhunderts, nach welcher alle diejenigen Körper Basen genannt wurden, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden.[2]) Hier ist es gleichgültig, ob bei der Salzbildung Wasser austritt oder nicht. Hier können auch die Metalle, neuerdings sogar der schwarze Kohlenstoff und schließlich unzählige Verbindungen „Basen" sein.

Den Einwand, daß unsere Begriffe von Säure, Base und Salz nicht feststehend seien und in späterer Zeit weitere

---

[1]) William A. Noyes, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, übersetzt von W. Ostwald, Leipzig 1907, S. 559, Anmerkung.

[2]) Kopp, Geschichte der Chemie III, S. 69.

Änderungen erfahren würden, kann ich nicht gelten lassen. Gewiß werden sich unsere theoretischen Vorstellungen von der Wirksamkeit dieser Stoffe fortgesetzt ändern, aber das tatsächliche Wissensgebiet, die stoffliche Zusammensetzung und Wandlung der wichtigsten Amine, Basen, Säuren und Salze ist zu einem völligen Abschluß gelangt.

Es läßt sich leicht die Grundlage finden, auf welcher richtige Definitionen von Basen, Säuren und Salzen aufzustellen sind: Die Definitionen dürfen nur analytisch experimentellen Inhalt haben, und sie müssen unabhängig sein von dem Aggregatzustand oder Lösungsvorgang, unabhängig von jeglicher Theorie. Jene Lehrbuch-Verfasser, welche geglaubt haben, dadurch modern zu werden und mit der Wissenschaft fortzuschreiten, daß sie die Ionentheorie voranstellten, befinden sich auf einem Holzwege. Sie sollten im Interesse unserer Studierenden, welche ihr Wissen zum größten Teil nicht aus Experimentalvorlesungen, sondern aus Repetitorien und Lehrbüchern schöpfen, die älteren, ehrwürdigen Definitionen für die nächste Auflage ihrer Bücher wieder hervorholen und ihren Schülern vor allen Dingen gründlich erläutern: Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metall ersetzbar ist. Dies ist eine richtige Definition. Daß im besonderen Falle saure Reaktion wäßriger und anderer Lösungen nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch Wasserstoffionen verursacht wird, braucht späterhin nicht verschwiegen zu werden. Doch ist hier die Theorie der elektrolytischen Dissoziation keineswegs allein zu entwickeln. In jüngster Zeit sind die Ergebnisse der Kolloidchemie mehr und mehr zu allgemeiner Anerkennung und Würdigung gelangt: die kolloiden Lösungen sind für das Gesamtgebiet der Chemie ebenso wichtig, wenn nicht wichtiger, als die Lösungen von Elektrolyten. Für die analytische Chemie im besonderen gibt es keine „wissenschaftlichen Grundlagen“ ohne Kolloid-Chemie.

Eine richtige Definition kann man in entsprechender Weise auch für die Basen aufstellen: Basen sind sauerstoff- oder hydroxyl-haltige Verbindungen, deren Sauerstoff bzw. Hydroxyl ganz oder teilweise durch Säurereste ersetzbar ist. Diese Definition umfaßt eben-

owohl die wasserfreien Oxyde als die kolloidgelösten Oxydhydrate und die elektrolytgelösten Hydroxyde. Da wir in den meisten Fällen nicht entscheiden können, ob das Wasser bei der Einwirkung von Säuren auf Basen aus dem Hydroxyl der Base oder aus dem Sauerstoff derselben hervorgeht, so ist eine Definition, welche für Basen die Hydroxyle oder Hydroxylionen allein zugrunde legt, auch für wäßrige Lösungen falsch. Mit den alles beherrschenden Hydroxylionen gerät man in die Lage jenes Physikers, der sich von seinem Freunde, dem Chemiker, auseinander setzen lassen muß, daß Wasser H_2O nicht nur aus OH und H, sondern auch aus O und 2H zusammengesetzt sei.[1]) Das Wort Basenanhydrid könnte unter Umständen von Wert sein (Wasserabspaltung aus Oxydhydraten, basischen Salzen etc.); bei der Definierung von Basen wird man gut tun, es nicht zu gebrauchen.

Für die vielen Pseudobasen, jenen so oft gebrauchten „Basen", die gar keine Basen sind, sehe ich keinen anderen Ausweg, als den folgenden: Das Wort Aminbase ist endgültig in Lehrbüchern, Handbüchern und Patentschriften zu vermeiden und statt dessen das Wort Amin zu schreiben. Die Redakteure von wissenschaftlichen Zeitschriften dürften in Erwägung ziehen, daß das Wort Amin kürzer und billiger im Satz ist, als das Wort Aminbase, daß der generelle Hinweis auf ein Amin im Text ebenso deutlich ist, als der Hinweis auf eine Base, und daß der Ausdruck Base meistens falsch, der Ausdruck Amin aber richtig angewendet wird. Vielleicht gelingt es dann allmählich, den Aminen die gebührende spezifische Stellung neben den eigentlichen Basen und den Säuren zu verschaffen: es gibt starke und schwache Amine, stärkere und schwächere aminische Eigenschaften. Säuren lassen sich nicht nur durch Basen, sondern auch durch Ammoniak und Amine neutralisieren. Die Eiweißstoffe haben neben vielen anderen auch aminische Eigenschaften, und die Alkaloide sind in der Mehrzahl nicht Pflanzenbasen, sondern Pflanzenamine. Will man noch weiter gehen, so könnte man den Begriff der aminischen Eigenschaften verallgemeinern und auf kohlenstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Verbindungen übertragen, welche, ob-

[1]) Ber. 30, 1555 (1897).

gleich stickstofffrei, den eigentlichen Aminen insofern ähnlich sind, als sie durch direkte Verbindung mit Säuren Addukte von salzähnlichem Charakter geben. Man würde dann neben den N-Aminen auch O-Amine (z. B. Äther und Pyron), C-Amine, S-Amine u. a. anführen, eine Bezeichnungsweise, die bei Säuren und Basen bereits üblich ist.

Im vergangenen Jahre ist zum ersten Male die „internationale Association der chemischen Gesellschaften" zusammengetreten zur Förderung der anorganischen und organischen Nomenklatur.[1]) Sicherlich hat die Assoziation viele wichtige Aufgaben bereits übernommen; die allerbedeutsamste Aufgabe würde es sein, eine Einigung herbeizuführen in der Bezeichnung und Definition von allgemein bekannten Dingen aus dem Gebiete des chemischen Unterrichts.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

118. Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und das Pasteursche Prinzip;

von

Ernst Mohr.

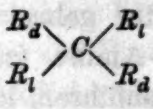
Vor einigen Jahren besprach ich die Schwierigkeiten[2]), die in der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auftreten, wenn man bei der Untersuchung der Unterschiede der vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* in dem System *Cabcd* stoffliche und strukturelle Verschiedenheiten einerseits und Konfigurationsunterschiede andererseits nicht scharf auseinanderhält. Zur Beseitigung einiger Widersprüche zog ich die gelegentlich schon von Landolt benutzte Definition heran, nach welcher diejenigen Kohlenstoffatome als asymmetrisch bezeichnet werden, durch welche keine Symmetrieebene gelegt

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1911, 743 und 1180; 1912, 1019.

[2]) Dies. Journ. [2] 68, 369 (1903).

werden kann. Auf Grund dieser Definition muß man das mittlere Kohlenstoffatom des Moleküls[1])



als asymmetrisch bezeichnen; hiermit schien übereinzustimmen, daß ein nach dieser Strukturformel gebautes Modell mit seinem Spiegelbild nicht ohne weiteres zur Deckung gebracht werden konnte. Herr O. Aschan machte mich zwar darauf aufmerksam, daß das Modell trotzdem mit seinem Spiegelbild identisch gemacht werden kann; hierzu waren aber, soweit ich die Frage damals überblicken konnte, Verdrehungen der Radikale R_d und R_l um ihre Verbindungslinie mit dem mittleren Kohlenstoffatom im Sinne des bekannten Prinzips der freien Drehbarkeit nötig. Daher kam ich damals zu dem Schlusse daß das mittlere Kohlenstoffatom dieses Moleküls asymmetrisch sei. Gösta Hartwall hat jedoch in seiner Dissertation[2]) nachgewiesen, daß das der obigen Strukturformel entsprechende Modell doch in solche Form gebracht werden kann, daß es mit seinem Spiegelbild überdeckt werden kann, ohne daß auch nur eine einzige Atomgruppe um die Verbindungslinie mit dem zentralen Kohlenstoffatom gedreht werden müßte.

Fig. 1 stellt ein solches Modell dar. Die Kohlenstoffatome sind durch die größeren Kugeln, die an ihnen sitzenden Atome oder Atomgruppen a, b und c durch die kleineren schwarzen, weißen und durchstrichenen Kugeln dargestellt. In Fig. 1 hat man sich die Kohlenstoffatome l_1 und l_2 und das nicht bezeichnete, zentrale Kohlenstoffatom in der Zeichenebene liegend

---

[1]) R_l und R_d sind einwertige, strukturidentische Substituenten von enantiomorpher Konfiguration, im einfachsten Falle also Atomgruppen von der Formel — $Cabc$. Hier bedeuten a, b und c Atome oder Atomgruppen, die sich von einander stofflich oder hinsichtlich ihrer Struktur unterscheiden.

[2]) Studien über das optische Drehungsvermögen aliphatisch cis-trans-isomerer Verbindungen nebst Betrachtungen über asymmetrischen Kohlenstoff und molekulare Asymmetrie. Akademische Abhandlung, Helsingfors 1904. Teilweise publiziert bei O. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. Leider haben äußere Umstände mich bisher gehindert, obige Richtigstellung früher zu veröffentlichen.

Fig. 1.

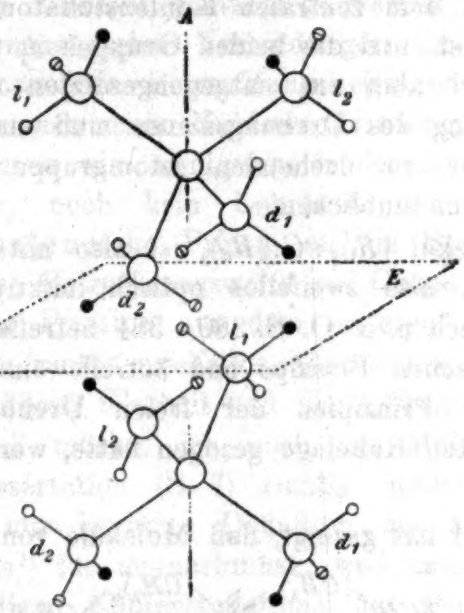


Fig. 2.

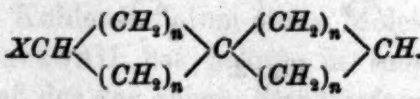
zu denken, d_1 hinter und d_2 vor derselben; l_1 und l_2 repräsentieren die beiden Gruppen R_l, d_1 und d_2 die Gruppen R_d. Spiegelt sich dieses Modell in der horizontalen Ebene E, so entsteht das Modell Fig. 2. Zur Überdeckung des Modells (1) mit seinem Spiegelbild (2) muß man ersteres um die strichpunktiert eingezeichnete, vertikale Achse A um 90° in beliebigem Sinne drehen und dann in der Richtung der Achse parallel nach unten verschieben. Das Modell besitzt also keine Ebene der einfachen Symmetrie, wohl aber eine vierzählige Achse der zusammengesetzten Symmetrie (die strichpunktierte Achse A). Denkt man sich das Modell (1) durch einen Schnitt durch das zentrale Kohlenstoffatom senkrecht zu dieser Achse, also parallel zu E durchschnitten, so kann man die eine Modellhälfte durch Drehung um 90° um A in spiegelbildliche Lage zur anderen Hälfte bringen. Aus der Figur ersieht man ferner leicht, daß die Achse A natürlich auch eine zweizählige Achse der einfachen Symmetrie ist, denn das Modell wird durch Drehung um A um 180° mit sich selbst zur Deckung gebracht.

Aus dem Modell Fig. 1 kann man beliebig viele andere Formen mit den gleichen Symmetrieeigenschaften herstellen,

indem man die beiden Gruppen l_1 und l_2 um ihre Verbindungslinie mit dem zentralen Kohlenstoffatom um einen beliebigen Winkel, und die beiden Gruppen d_1 und d_2 um denselben Winkel aber im entgegengesetzten Sinne verdreht. Zur Beurteilung des Drehungssinnes muß man in der Richtung von der zu drehenden Atomgruppe zum zentralen Kohlenstoffatom hinblicken.

Das Molekül $(R_l)_2 : C : (R_d)_2$ ist also mit seinem Spiegelbild identisch, also zweifellos optisch inaktiv. Die Konsequenzen, die ich a. a. O. S. 380—381 betreffs Einschränkung des Pasteurschen Prinzips und betreffs einer Entscheidung zwischen den Prinzipien der freien Drehbarkeit und der dauernd fixierten Ruhelage gezogen hatte, werden jetzt natürlich hinfällig.

Hartwall hat gezeigt, daß Moleküle von der Formel



also auch die Allenderivate $XCH : C : CHX$, im Gegensatz zu dem Molekül $(R_l)_2 : C : (R_d)_2$ weder eine Ebene der einfachen, noch eine der zusammengesetzten Symmetrie haben, mit ihrem Spiegelbild also nicht überdeckbar sind. Solche Spiran- und Allenderivate müssen also in enantiomorphen, optisch aktiven Formen isolierbar sein.

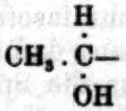
Die hier besprochenen Symmetrieverhältnisse des Moleküls $(R_l)_2 : C : (R_d)_2$ zeigen also ganz einwandfrei, daß, entgegen meiner früher geäußerten Ansicht, die Theorie des symmetrischen und asymmetrischen Kohlenstoffs nicht in allen Fällen zur Entscheidung über Aktivität oder Inaktivität ausreicht. Das oberste und allein ausschlaggebende Prinzip ist daher in allen solchen stereochemischen Fragen das Pasteursche in der von Hartwall formulierten Fassung (a. a. O. S. 24): „Eine Verbindung ist optisch aktiv, wenn ihr Molekül — durch Tetraedermodelle dargestellt[1]) — nicht in eine Form gebracht werden kann, welche eine oder mehrere Ebenen der einfachen oder der zusammengesetzten Symmetrie besitzt."

[1]) oder etwas anders ausgedrückt: „wenn das Modell ihres Moleküls . . ."

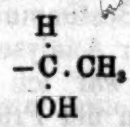
Zum Ausgangspunkt aller stereochemischen Betrachtungen verdient es auch deswegen gemacht zu werden, weil es auch die neueren asymmetrischen Verbindungen des Kobalts usw. umfaßt, bei denen jede Betrachtungsweise versagt, die der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs nachgebildet ist.

Leider besitzen wir, wenigstens in der deutschen chemischen Literatur, noch kein Lehrbuch der Stereochemie, welches das Pasteursche Prinzip an die Spitze stellt und die bisher übliche Betrachtungsweise auf Grund des Le Bel-vant' Hoffschen Prinzips aus dem ersteren deduziert und entsprechend umgrenzt; zweifellos könnte man hierdurch in vielen Fällen größere Klarheit und Einfachheit erzielen.

Zum Schluß möchte ich noch ein Mißverständnis in Hartwalls Dissertation (S. 7) richtig stellen. Hartwall hält die von mir benutzte Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms[1]) für unannehmbar, weil nach ihr z. B. die beiden endständigen Kohlenstoffatome des Isopropylalkohols als asymmetrisch bezeichnet werden müssen. Die Schwierigkeit, die Hartwall hierin findet, verschwindet, wenn man sich klar macht, daß das eine endständige Kohlenstoffatom mit der Gruppe



und das andere mit der enantiomorphen Gruppe



verbunden ist. Die Wirkungen dieser beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome müssen sich also gegenseitig kompensieren wie in der Mesoweinsäure.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 871 (1903).

Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über Rotationsdispersion[1]);

von

Ernst Deussen.

Herr Tschugaeff weist in einer Notiz in diesem Journale (Bd. 86, 545) darauf hin, daß das von mir zu den Versuchen benutzte monochromatische Hg-Licht nicht die Wellenlänge von 491 $\mu\mu$ haben könnte, sondern eine von 546 $\mu\mu$.

Zu meinen Versuchen nahm ich, wie an betr. Stelle angegeben, als Lichtfilter Lösungen von Kaliumbichromat, Guinea-Grün-B-extra und Äsculin, da in einer diesbezüglichen Tabelle des Buches von J. Plotnikow, Leipzig 1912, S. 20 eine derartige Kombination Licht von der Wellenlänge 491,6 $\mu\mu$ geben sollte. Veranlaßt durch den Hinweis des Hrn. Tschugaeff, prüfte ich das von mir angewandte monochromatische Hg-Licht auf seine Wellenlänge nach und fand, daß bei Benutzung der genannten Lichtfilter im wesentlichen wohl nur Licht von $\lambda = 546\ \mu\mu$ durchgelassen wird; mithin hat Herr Tschugaeff in diesem Punkte vollkommen Recht. Die bei den Bestimmungen der Rotationsdispersion von mir erhaltenen Ergebnisse werden jedoch nur insofern davon berührt, als statt der Wellenlänge $\lambda = 491\ \mu\mu$ dafür $\lambda = 546\ \mu\mu$ einzusetzen ist; es kommt demnach nur die Spektralregion von 589 und 546 $\mu\mu$ in Betracht.

In meiner 2. Mitteilung über diesen Gegenstand wies ich bereits darauf hin, daß die Bestimmung der Rotationsdispersion von Herrn Tschugaeff zur Analyse optisch aktiver Gemische benutzt worden ist. Nur war ich und bin auch jetzt noch davon überzeugt, daß ich in der Prüfung der Reinheit optisch aktiver Substanzen einen Schritt weiter gegangen bin, als Herr Tschugaeff, indem ich nachwies, wie man erkennen kann, daß eine optisch aktive Substanz als völlig rein anzusehen ist.

Daß sich die Benutzung des blauen Hg-Lichtes in gewissen Fällen bei der Bestimmung der Rotationsdispersion als brauchbarer erweisen dürfte, ist mir wohl verständlich. Doch weitere Versuche (beispielsweise mit Tannin unter Anwendung des Beckmannschen Intensivbrenners für Natriumlicht) anzustellen, dazu fehlt es mir leider an Zeit.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 484 u. 86, 425 (1912).

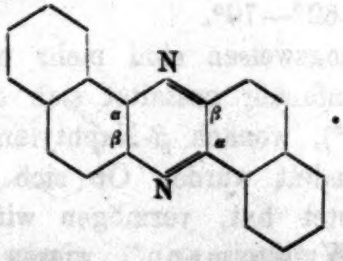
Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-Naphtazins;

von

Fritz Reitzenstein und **Franz Andre.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Über Naphtazine liegt bereits eine ziemlich bedeutende Literatur vor. — Durch Destillation von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhielt Laurent[1]) einen Körper, den er „Naphtase" nannte. Derselbe Körper wurde von Doerr[2]) durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub und von Schichuzky[3]) durch Destillation von α-Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten. Durch Kondensation von β-Naphtochinon mit Orthonaphtylendiamin gewann Witt[4]) eine Verbindung, die mit der vorhin genannten Laurentschen Naphtase identisch war und sich als ein Azin und zwar als unsymmetrisches α-β-Naphtazin erwies:



Das gleiche Naphtazin erzielte Hauff[5]) durch Spaltung von β-Naphtylsemicarbazid mit Salzsäure:

$$2\,C_{10}H_7NH.NH.CO.NH_2 + 4\,HCl + 2\,H_2O = C_{20}H_{12}N_2 + 4\,NH_4Cl + 2\,CO_2 + 2\,H.$$

Dabei ist 10stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° notwendig. Matthes[6]) erhielt aus Benzolazo-α-β-dinaph-

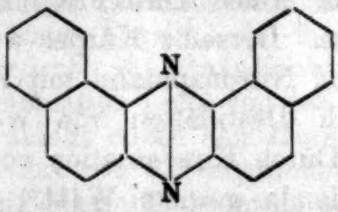
[1]) Laurent, Ber. 19, 2794; Ann. Chem. 9, 384.
[2]) Doerr, Ber. 3, 291; 10, 772.
[3]) Schichuzky, Ber. 7, 1454.
[4]) Witt, Ann. Chem. 237, 340; Ber. 19, 2794; 29, 209.
[5]) Hauff, Ann. Chem. 253, 29.
[6]) Matthes, Ber. 23, 1329, 1333.

tylamin durch Spalten mit Salzsäure wiederum das Wittsche Naphtazin.

Zum gleichen Produkt wurden Otto Fischer und E. Hepp[1]) durch Einwirkung von α-Nitroso-β-naphtylamin auf α-Naphtylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphtylamin geführt.

Diese Reaktion wurde in eingehender Weise von O. Fischer und A. Junk[2]) untersucht.

F. Ullmann und J. S. Ankersmit[3]) stellten durch Verschmelzen von β-Naphtol mit Orthoaminoazokörpern Naphtazine dar. So erhielten sie aus β-Naphtol und Benzolazo-β-naphtylamin symmetrisches α-β-Naphtazin:



,

das identisch war mit einem von P. Matthes[4]), sowie von O. Fischer und Junk[5]) auf andere Weise erhaltenen Produkt. O. Fischer erhielt es nämlich aus β-β-Dinaphtylnitrosamin mittels Eisessig bei 60°—70°.

Diese Darstellungsweisen sind mehr oder weniger umständlich. Etwas einfacher gestaltet sich das Verfahren von Claus und Jaeck[6]), wonach β-Naphtylamin bei 40°—50° mit Chlorkalk behandelt wurde. Ob sich das Verfahren in der Technik behauptet hat, vermögen wir nicht zu sagen. W. Meigen und W. Normann[7]) wiesen jedenfalls später darauf hin, daß auf diese Weise leicht chlorhaltige Produkte erhalten werden.

Die Höchster Farbwerke[8]) ließen sich dann ein Verfahren

---

[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Ann. Chem. 255, 147.

[2]) O. Fischer u. A. Junk, Ber. 26, 183.

[3]) F. Ullmann u. Ankersmit, Ber. 38, 1811; D.R.P. 157861; Friedländer VIII, S. 517.

[4]) Matthes, Ber. 23, 1333.

[5]) O. Fischer u. A. Junk, Ber. 26, 186.

[6]) D.R.P. 78748; Friedländer IV, S. 372.

[7]) W. Meigen u. W. Normann, Ber. 33, 2711.

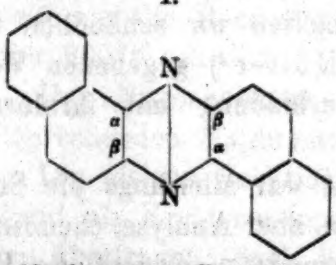
[8]) D.R.P. 165326; Friedländer VIII, S. 518.

patentieren, wonach schmelzende Alkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln auf β-Naphtylamin einwirken. Das Verfahren soll einfacher und billiger, das Produkt reiner als das nach dem Claus-Jaeckschen Verfahren gewonnene sein.

J. Meisenheimer und Cl. Witte[1]) gelangten durch $7^1/_2$ stündiges Erhitzen von β-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal mit konzentriertem methylalkoholischen Kali auf 55° und nachfolgendes Destillieren über Eisenfeile oder Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zum 1,2-Naphtazin.

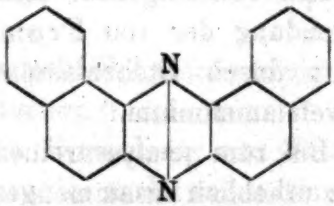
Theoretisch sind 4 isomere Naphtazine möglich:

I.



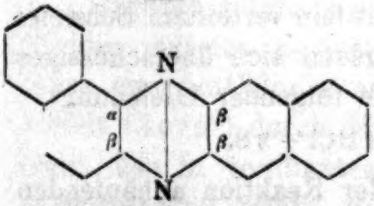
Naphtase von Laurent. Wittsches Naphtazin.

II.



symmetrisches α-β-Naphtazin.

III.



α-β-β-β-Naphtazin oder lin. ang. Naphtazin.[2])

IV.

lineares Naphtazin, wenn überhaupt existenzfähig, äußerst unbeständig. Hinsberg.[3])

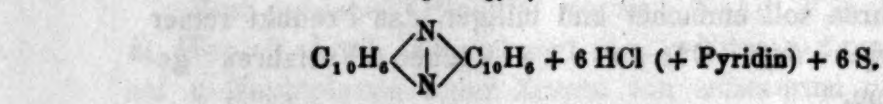
Für die Darstellung des asymmetrischen α-β-Naphtazins fanden wir ein einfaches Verfahren, dessen Verlauf der folgende ist:

β-Naphtylamin wird in kaltem Pyridin gelöst (es löst sich darin leicht). Zu dieser Lösung wird eine solche von Schwefelchlorür in Pyridin gegeben:

---

[1]) J. Meisenheimer u. Cl. Witte, Ber. 36, 4172.
[2]) O. Fischer u. R. Albert, Ber. 29, 2087.
[3]) Hinsberg, Ann. Chem. 319, 264.

$$C_{10}H_7.NH_2 + H_2N.C_{10}H_7 + 3\,S_2Cl_2\,(+\,\text{Pyridin}) =$$



Dabei ist nur Wasserkühlung nötig. Der Mißstand dieses einfachen Verfahrens beruht nur darin, daß die Reinigung des Rohproduktes etwas schwierig ist; denn derartige Verbindungen sind nur schwer schwefelfrei zu erhalten, ein Übelstand, auf den Hantzsch und Schmiedel[1]) beim α-α-, bzw. β-β-Azonaphtalin, die sie aus den betreffenden Naphtalin-syn-diazosulfonaten durch Zersetzung darstellten, hingewiesen haben.

Ein befriedigendes Resultat erhielten wir schließlich bei Anwendung der von Fromm und Höller[2]) gegebenen Vorschrift durch Stehenlassen der Verbindung mit farblosem Schwefelammonium.

Bis zum analysenreinen Produkt war allerdings die Substanz erheblich zusammengeschmolzen, aber Analyse, chemische und physikalische Eigenschaften bekundeten evident die Bildung des asymmetrischen α-β-Naphtazins.

Aus der obigen Reaktionsgleichung ist schon ersichtlich, daß das entstehende Produkt stark mit fein verteiltem Schwefel durchmengt sein muß. Außerdem zersetzt sich überschüssiges Schwefelchlorür mit Wasser im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HCl + 3\,S.$$

Die Schwierigkeit, den sich bei der Reaktion anhäufenden Schwefel zu entfernen, wurde bereits betont.

Unter Berücksichtigung dieses Mißstandes wurde erwogen, ob nicht Sulfurylchlorid besser zum Ziele führen würde, da bei dessen Anwendung statt des lästigen Schwefels Schwefeldioxyd während der Reaktion entsteht. Außerdem zersetzt sich das Sulfurylchlorid bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Salzsäure, die keinerlei nachteilige Wirkungen in diesem Falle ausüben:

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

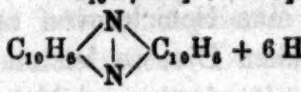
In der Tat entsprach das Resultat vollkommen der ge-

---

[1]) Hantzsch u. Schmiedel, Ber. 30, 82.
[2]) Fromm u. Höller, Ber. 40, 2981.

hegten Erwartung, denn die Kondensation konnte in fast theoretischer Ausbeute durchgeführt werden:

$$2\,C_{10}H_7NH_2 + 3\,SO_2Cl_2\,(+\,\text{Pyridin}) =$$



$$+\,6\,HCl\,(+\,\text{Pyridin}) + 3\,SO_2.$$

Durch eingehende Untersuchung wurde festgestellt, daß Isomere unter diesen Bedingungen nicht entstehen.

Das nach dem neuen Verfahren gewonnene asymmetrische α-β-Naphtazin wurde nach dem D. R. P. 166363[1]) nitriert. Der Schmelzpunkt des Nitroproduktes wurde im Thieleschen Block zu 330°—332° ermittelt, während sich in der Patentschrift nur die Bemerkung findet, daß das Dinitrodinaphtazin „über 300°“ schmilzt.

Das Nitronaphtazin wurde mittels Schwefelnatrium zum entsprechenden Naphtenrhodin reduziert.[2])

Die gleiche Reaktion, d. h. die Einwirkung von Sulfurylchlorid als Kondensationsmittel, wurde auch auf α-Naphtylamin übertragen; doch ist hier eine endgültige Entscheidung über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes noch nicht zu treffen.

Dagegen führte die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf in Pyridin gelöstes β-Acetnaphtalin in fast theoretischer Ausbeute zum α-Chlor-β-acetnaphtalid.[3]) Dieselbe Verbindung erhielt Cleve[4]) durch Einleiten von Chlor in Acet-β-naphtylamin, das in verdünntem Eisessig gelöst war. Zur weiteren Identifizierung wurde dieses Produkt verseift und das Monochlor-β-naphtylamin vom Schmp. 59° gewonnen. Des weiteren wurde das Monochlor-β-naphtylamin durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die schwefelsaure Suspension des α-Chlornaphtalins als gelbes Öl gewonnen.

Das Rohnaphtazin, das wir aus β-Naphtylamin und Sulfurylchlorid unter Vermittelung von Pyridin erhielten, zeigt die überaus charakteristische Reaktion, sich in konzentrierter

---

[1]) Friedländer, VIII, S. 518.

[2]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.

[3]) Wenghöfer, dies. Journ. [2] 16, 456, erhielt aus Acetanilid mit Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetanilid.

[4]) Cleve, Ber. 20, 989.

Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe zu lösen, in ausgezeichneter Weise.

Um eine rasche und bequeme Reinigung herbeizuführen, wurde das Rohprodukt über eine Schicht von ausgeglühtem Seesand sublimiert. Die gleichen Dienste leistete gebrannter Kalk. Da das Rohazin bereits fertig gebildet vorlag, so konnte dem Calciumoxyd nunmehr die Wirkung eines Filters zukommen, da ja mit dem Seesand allein der gleiche Effekt erzielt wird. Schon Witt[1]) hat darauf hingewiesen, daß die von verschiedenen Experimentatoren behufs Bildung von Naphtazinen dem Nitronaphtalin zugesetzten anorganischen Substanzen einfach zur Überhitzung des Nitronaphtalins und zur Verhinderung allzuraschen Verdampfens dienen.

Um einen Maßstab für die Reinheit des gewonnenen Naphtazins zu erhalten, versuchten wir, dasselbe aus β-Naphtylamin durch Sublimation mit Magnesiumsuperoxyd (5 proz.), sowie mit Baryumsuperoxyd zu gewinnen. Mit Hilfe fünfprozent. Magnesiumsuperoxyds erhält man in der Tat ein sehr reines asymmetrisches α-β-Naphtazin, doch erscheint in Anbetracht des in ziemlicher Menge unverändert zurückerhaltenen β-Naphtylamins das Magnesiumsuperoxyd ein zu gelind wirkendes Oxydationsmittel zu sein.

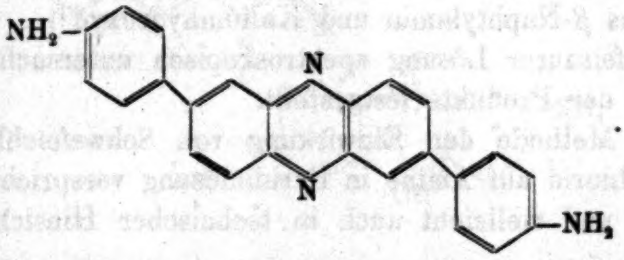
Weit energischer wirkt das kräftigere Baryumsuperoxyd. Im Gegenteil ist man hier veranlaßt, die gesteigerte Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels durch Zusatz von Calciumoxyd oder Magnesiumsuperoxyd zu hemmen. Auch auf diesem Wege erhält man asymmetrisches α-β-Naphtazin. Die Sublimation des β-Acetnaphtalids mittels Calciumoxyd führte gleichfalls zum α-β-Naphtazin.

Das Verhalten des Naphtazins gegen konz. Salzsäure konnte förderlich zur Reinigung des Rohnaphtazins herangezogen werden. Die Azine sind schwache Basen; beim Auflösen von Phenazin in kochender Salzsäure entsteht ein Hydrochlorid, $C_{12}H_{18}N_2.HCl$, das an heißes Wasser Salzsäure abgibt. Während nun Phenazin und Methylphenazin noch in verdünnten Säuren löslich sind, lösen sich die Naphtazine nur noch in konzentrierten Säuren und werden von Wasser

[1]) Witt, Ber. 19, 2796.

wieder ausgefällt. Die Salze können nur in alkoholischer Lösung rein erhalten werden[1]) (s. exp. Teil).

Ludwig Kalb[2]) hat vor einigen Jahren Benzidin in indifferenter Lösung oxydiert. Unter den gewonnenen Nebenprodukten vermutet er Derivate eines Azins der Diphenylreihe:



Der Umstand, daß aus β-Naphtylamin in Pyridinlösung durch Sulfurylchlorid Naphtazin gebildet wird, führte dazu, die gleiche Reaktion auf das Benzidin auszudehnen, um das von L. Kalb vermutete Azin zu gewinnen. Der bis jetzt erhaltene Körper ist indessen, wie die Analyse dartut, stark chlorhaltig, so daß die Bildung eines chlorierten Benzidins, z. B. eines 3—3′ Dichlorbenzidins[3]) vom Schmp. 132°—133° nicht von der Hand zu weisen ist. Die Reinigung des so erhaltenen Körpers (Schmp. 126°), der sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst, muß noch fortgesetzt werden. Auf Grund des gegenwärtigen Standes der Untersuchung muß das definitive Urteil über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes noch unentschieden gelassen werden.

Dagegen scheint die Sublimation mit Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk verdünnt war, zu einem azinartigen Produkt zu führen (s. exp. T.). Es wurde ein rotgelbes Sublimat erzeugt, das sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe löst und vielleicht dem von L. Kalb[4]) durch Oxydation des Benzidins in indifferenter Lösung erhaltenen Nebenprodukt entspricht.

Zur weiteren Orientierung haben wir die spektroskopische Untersuchung herangezogen und zunächst Phenazin selbst in

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. org. Ch., V. T., S. 1074.
[2]) Inaug.-Diss. von L. Kalb, München 1905, S. 31.
[3]) D. R. P. 94410.
[4]) L. Kalb, Dissert., München 1905, S. 64.

konz. Schwefelsäure gemessen. Alsdann wurde Naphtazin verschiedener Herkunft:

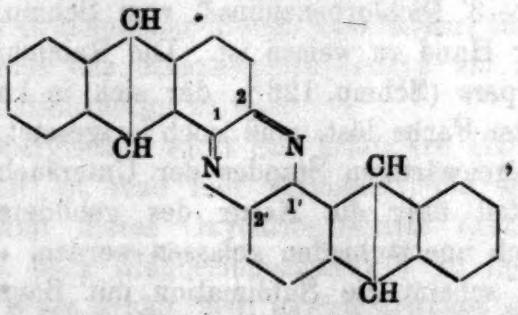
I. aus β-Naphtylamin und Chlorschwefel,
II. aus β-Naphtylamin und Sulfurylchlorid,
III. durch Sublimation von β-Naphtylamin mit Calciumoxyd, Baryum- und Magnesiumsuperoxyd,
IV. aus β-Naphtylamin und Kaliumhydroxyd[1])

in schwefelsaurer Lösung spektroskopisch untersucht und die Identität der Produkte festgestellt.

Die Methode der Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Amine in Pyridinlösung verspricht in theoretischer und vielleicht auch in technischer Hinsicht Erfreuliches.

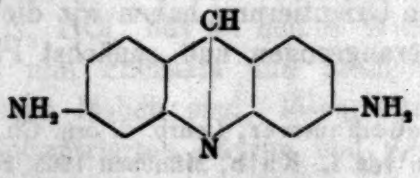
Es mögen einige Versuche, die noch ihrer völligen Erledigung harren, hier wenigstens angedeutet werden.

Es besteht die Absicht, durch das β-Amidoanthracen (Anthramin) zum Anthrazin des Indanthrens, der Muttersubstanz des Farbstoffs, nämlich zum 1,2,2′,1′-Anthrazin zu gelangen:



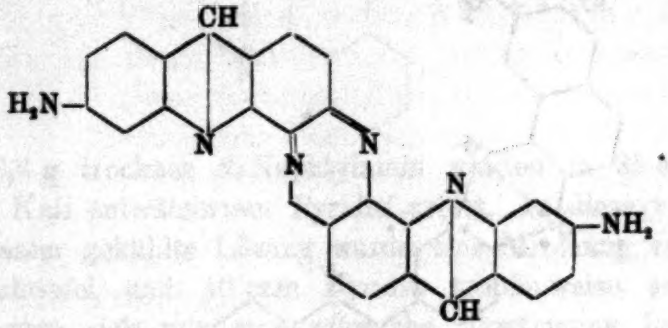
wie es Scholl[2]) durch Destillation des Indanthrens mit Zinkstaub erhalten hat. Durch die Patente (Engl. Pat. 3513) und (Franz. Pat. 440129) ist in neuester Zeit das Anthramin leicht zugänglich geworden.

Ferner sollen Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Diaminoacridin[3])

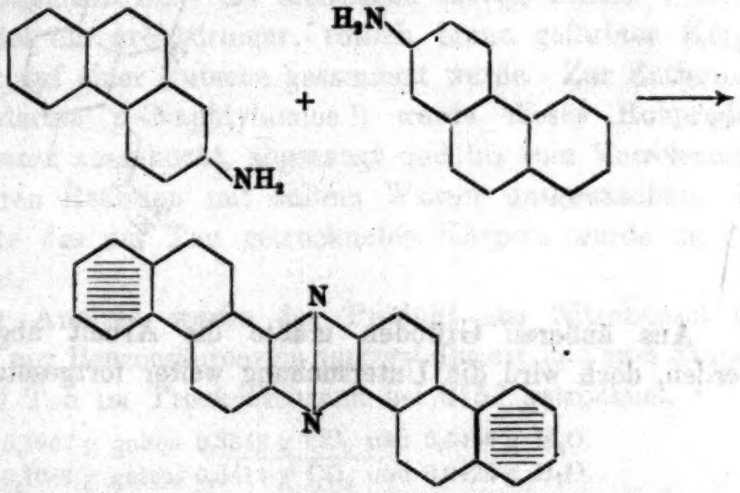


[1]) D. R. P. 165226; Friedländer VIII, S. 518.
[2]) Scholl, Ber. 36, 3418. [3]) D. R. P. 230412.

zur Wirkung gelangen, um event. einen indanthrenartigen Acridinkörper von folgender Konstitution zu gewinnen:



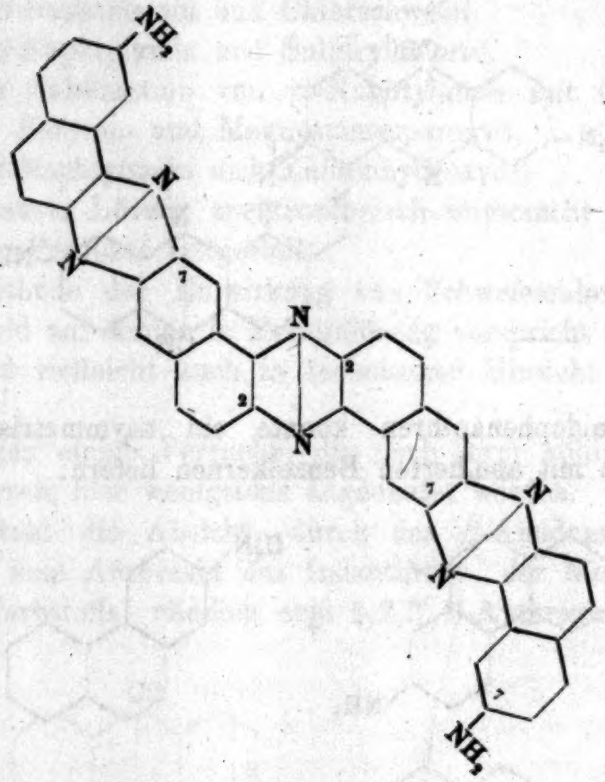
β-Amidophenanthren könnte ein asymmetrisches α-β-Naphtazin mit anellierten Benzolkernen liefern:



Endlich würde das 2,7-Naphtylendiamin[1]) einen interessanten Körper, das Eurhodin eines asymmetrischen Doppelnaphtazins ergeben können:

---

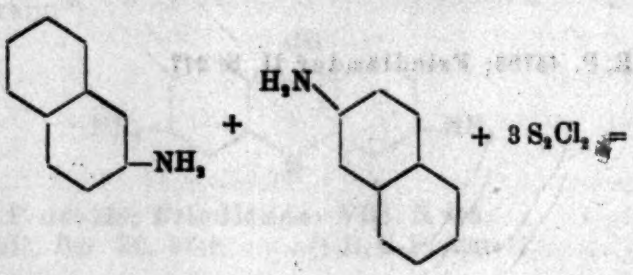
[1]) D.R.P. 45788; Friedländer II, S. 277.

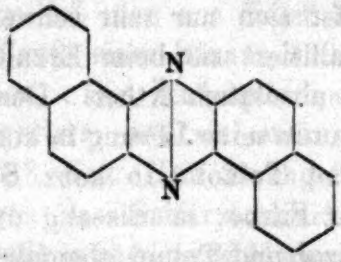


Aus äußeren Gründen mußte die Arbeit abgebrochen werden, doch wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Kondensation von β-Naphtylamin mit Chlorschwefel zu asymmetrischem Naphtazin:





+ 6 S + 6 HCl.

28,6 g trocknes β-Naphtylamin wurden in 85 ccm über festem Kali entwässertem Pyridin gelöst. In diese von außen mit Wasser gekühlte Lösung wurde eine Mischung von 20,4 g Chlorschwefel und 40 ccm Pyridin tropfenweise zugegeben. Es machte sich nur eine schwache Erwärmung bemerkbar. Die Reaktionsmasse färbte sich rasch dunkel und wurde gegen Ende der Reaktion breiartig. Man ließ das Gemisch erkalten, versetzte mit überschüssiger konz. Salzsäure und goß hernach in die ungefähr fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers. Dabei fiel ein grobkörniger, rötlich braun gefärbter Körper aus, der auf einer Nutsche gesammelt wurde. Zur Entfernung unveränderten β-Naphtylamins [1]) wurde dieses Rohprodukt mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute des auf Ton getrockneten Körpers wurde zu 29 g bestimmt.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Nitrobenzol und dreimal aus Benzoesäureester umkrystallisiert und zwei Stunden lang auf Ton im Trockenschrank bei 215° getrocknet.

I. 0,1067 g gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
II. 0,1088 g gaben 0,3414 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1192 g gaben bei 21° und 747 mm 10,5 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$:	Gef.: I.	II.
C	85,71	85,43	85,58 %
H	4,28	4,69	4,32 „
N	10,00	10,05 %.	

Das asymmetrische α-β-Naphtazin krystallisiert in gelben, etwas grünstichigen Krystallen, die bei 278° schmelzen und leicht sublimieren.

Diese Verbindung ist so gut wie unlöslich in Alkohol,

[1]) Bei einem Versuch mit der doppelten Menge angewandtem β-Naphtylamin konnten nach beendeter Reaktion nur 0,2 g unverändertes Amin zurückgewonnen werden.

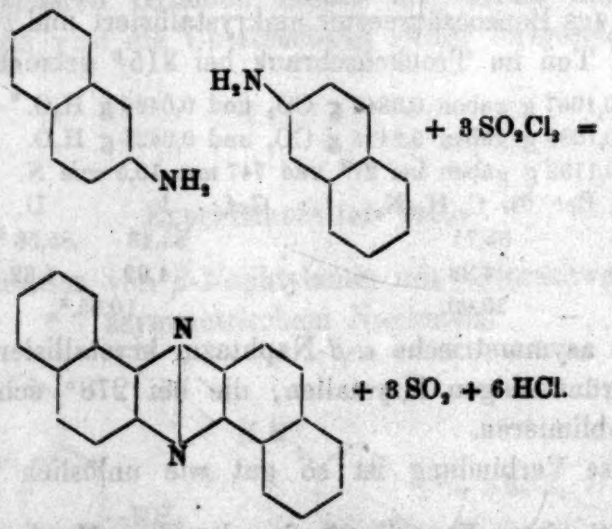
Äther und Aceton und löst sich nur sehr schwer in Toluol. Aus dieser Lösung krystallisiert sie beim Erkalten aus, der Rest fällt auf Zusatz von absolutem Äther. Der Körper ist besonders charakterisiert durch seine Lösung in konz. Schwefelsäure, Eisessig, Benzol und Toluol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe, in Eisessig dunkelrot mit grüner Fluorescenz, in Benzol und Toluol ebenfalls mit grüner Fluorescenz.

Die Reinigung des Rohproduktes war besonders erschwert durch seinen Gehalt an Schwefel, dessen letzte Reste nur sehr schwierig zu entfernen waren. Als geeignete Reinigungsmethode erwies sich folgende:

Das Rohnaphtazin wird in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff behandelt, abfiltriert und mit Äther gewaschen. Durch halbtägiges, mehrmals wiederholtes Stehenlassen über farblosem Schwefelammonium läßt sich der Schwefel völlig herauslösen.

Rascher als durch mehrmaliges Lösen und Wiederfällen gelangt man durch Sublimation über eine Schicht ausgeglühtem Seesand oder Calciumoxyd zu reinem Produkt. Für die Sublimation bewährte sich die auf S. 115 beschriebene Vorrichtung.

Kondensation von β-Naphtylamin (2 Mol.) mit Sulfurylchlorid (3 Mol.) zu asymmetrischem α-β-Naphtazin:



70,6 g getrocknetes β-Naphtylamin wurden in 395 ccm Pyridin gelöst. In die durch Eis-Kochsalzgemisch gut ge-

kühlte Lösung ließ man aus einem Tropftrichter, ebenfalls gut gekühlt, im Laufe einer Stunde 100 g Sulfurylchlorid tropfenweise zufließen. Die Anfangstemperatur betrug — 18° und wurde so reguliert, daß sie auch gegen Ende der Reaktion nicht über 10° stieg. Die braungefärbte Lösung wurde nach dem Eintragen des Sulfurylchlorids zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und blieb sodann eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Salzsäure goß man in Wasser. Der abgesaugte Körper wurde mit warmem und kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 68 g.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei dieser Kondensation einheitliches Produkt oder aber isomere Naphtazine entstehen, wurde das Rohnaphtazin dreimal mit sehr viel Toluol ausgekocht und nach folgendem Plan die Untersuchung durchgeführt (s. Tab. S. 110).

Die zwischen 279° und 281° schwankenden Schmelzpunkte haben nichts Auffälliges an sich, da auch in der Literatur die diesbezüglichen Angaben sich innerhalb mehrerer Grade bewegen.[1])

Nach einer ganzen Reihe von Kondensationsversuchen gelang es, das Verfahren noch etwas zu modifizieren und dadurch zu einem etwas heller gefärbten, reineren Rohprodukt zu kommen:

100 g bei 60° im Trockenschrank getrocknetes, in der Reibschale fein zerriebenes β-Naphtylamin werden in 450 ccm gut entwässertem Pyridin gelöst und in diese Lösung 50 g Calciumoxyd gegeben. Der Zusatz des letzteren erwies sich seiner salzsäurebindenden Eigenschaft zufolge als sehr günstig. In die mit Eis-Kochsalz gut gekühlte Mischung ließ man aus

---

[1]) Der Schmelzpunkt des asymmetrischen α-β-Naphtazins liegt sehr hoch, ca. 280°. Die üblichen Flüssigkeitsbäder zur Schmelzpunktsbestimmung sind dabei häufig lästig. Es wurde daher ein etwas modifizierter Schmelzpunktapparat benutzt, eine Art Bloc Macquenne, der treffliche Dienste leistete. Neben der etwas weiteren Bohrung des Kupferblockes für das Thermometer befindet sich eine engere für die Schmelzpunktscapillare. (Thiele, Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 780; Th. Weyl, Meth. der org. Chem. 1, 205).

Das Rohnaphtazin wird dreimal mit Toluol ausgekocht.

Rückstand		I. Toluolauszug		II. und III. Toluolauszug	
wird mit Äther gewaschen, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt, abgesaugt.		Beim Erkalten fällt ein Teil von selbst, abfiltriert		mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, vom Toluol abgehoben, in Wasser gegossen, filtriert	
		Rückstand	Lösung		
Rückstand	Lösung	mit Äther ausgewaschen, aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 281°	mit Petroläther gefällt, aus Benzol mit Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 280°	Rückstand	Lösung
mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Anilin gelöst. Vom Unlöslichen abfiltriert, das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 279°	im Überschuß mit Natronlauge versetzt, filtriert, gewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, auf Ton getrocknet.			mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet. In Nitrobenzol gelöst, mit Petroläther gefällt. Auf Ton im Exsiccator getrocknet. Schmp. 280°	im Überschuß mit Natronlauge versetzt, filtriert, ausgewaschen, auf Ton getrocknet.
		→ vereinigt ←			
		in verd. Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotstichigem Blau. Die erhaltenen 2,2 g (vermutlich Hydroazin) wurden mit 0,7 g $K_2Cr_2O_7$ (in möglichst wenig konzent. H_2SO_4 gelöst) oxydiert, in Wasser gegossen, filtriert. Aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 278.			

einem Tropftrichter unter ständigem Turbinieren 188,8 g gut gekühltes Sulfurylchlorid langsam zufließen. Die Temperatur durfte nicht über 0° steigen. Nach beendetem Einfließen des Sulfurylchlorids (nach ca. 2 Stunden) überließ man das Gemisch 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, säuerte vorsichtig — unter Vermeidung zu starker Temperatursteigerung — mit gut gekühlter konzentrierter Salzsäure an und goß in kaltes Wasser. Die Ausbeute betrug 97,9 % der theoretisch möglichen Menge. Aus dem Rohprodukt wurde durch Sublimation durch eine Kalkschicht das reine Naphtazin vom Fp. 281° gewonnen.

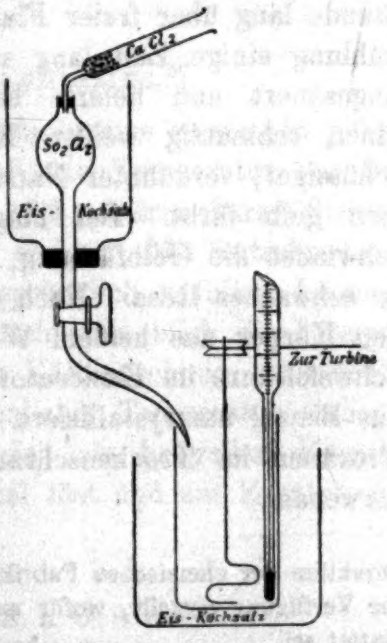
0,1261 g lieferten 0,3972 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,1136 g lieferten bei 18° und 747 mm 10,2 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$:	Gef.:
C	85,71	85,89 %
H	4,28	4,30 „
N	10,00	10,19 „ .

Untenstehend ist der zur Kondensation benutzte Apparat skizziert.

α-Naphtylamin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.).

28 g *α*-Naphtylamin[1]) wurden in 160 ccm trockenem Pyridin gelöst und in die gut gekühlte Lösung 54 g Sulfurylchlorid im Verlaufe von ¾ Stunden zugegeben. Die Temperatur ließen wir gegen Ende der Reaktion auf + 15° steigen. Nach dem Ansäuern mit kalter konz. Salzsäure wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der ausgefällte Körper hatte die Farbe des roten Phosphors und wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltete sich sehr langwierig, da man die alkoholische Lösung zur



[1]) Das hier verwendete reine, nach dem D. R. P. 205076 hergestellte *α*-Naphtylamin wurde in liebenswürdiger Weise von der verehrlichen

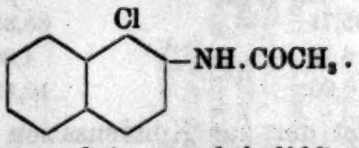
Fällung des Körpers mit Wasser versetzen mußte. Bis zum völligen Absitzen vergingen immer zwei Tage. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation schmolz der Körper bei 169°.

0,1457 g gaben bei 20° und 735 mm 9,8 ccm N.
0,1683 g gaben 0,0784 g AgCl.
0,1385 g gaben 0,0642 g AgCl.

Gefunden:	N	7,09	— %
	Cl	11,52	11,47 „ .

Die gefundenen Werte lassen noch keinen sicheren Schluß auf den Charakter der gebildeten Verbindung zu.

Darstellung von α-Chlor-β-Acetnaphtalid aus β-Acetnaphtalid (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.):



30 g getrocknetes β-Acetnaphthalid[1]) wurden in 240 ccm Pyridin gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 43,8 g Sulfurylchlorid tropfenweise zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion erhitzten wir das Gemisch noch eine halbe Stunde lang über freier Flamme. Das Gemisch blieb zur Abkühlung einige Zeit lang stehen, wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und lieferte beim Eingießen in kaltes Wasser einen schmutzig weißen Körper. Dieser wurde in überschüssiger, verdünnter Natronlauge suspendiert, wobei er sich rein gelb färbt. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet die Gelbfärbung, an ihre Stelle tritt ein Umschlag in schwaches Rosa. Nach dem Absaugen krystallisierte man den Körper aus heißem Wasser um und trocknete ihn über Schwefelsäure im Exsiccator. Zur Analyse wurde er zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Fp. 147,5°. Nach fünfstündigem Trocknen im Trockenschrank bei 60° wurde er zur Analyse verwendet.

Direktion der chemischen Fabriken vorm. Weiler ter Mer in Uerdingen zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle der beste Dank erstattet sei.

[1]) β-Acetnaphtalid ist nach der Vorschrift von Liebermann, Ann. Chem. 211, 42, mit theoretischer Ausbeute rasch zu erhalten.

0,1595 g gaben 0,3840 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1929 g gaben bei 20° und 744 mm 10,5 ccm N.
0,1911 g gaben bei 19° und 745 mm 10,4 ccm N.
0,1132 g gaben 0,0731 g AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{10}NOCl$:	Gef.:	
C	65,60	65,60	— %
H	4,55	4,32	— „
N	6,37	6,06	6,09 „
Cl	16,16	15,98	— „ .

Das α-Chlor-β-Acetnaphtalid wurde in α-Chlor-β-Naphtylamin übergeführt.[1])

Versetzt man die alkoholische Lösung des α-Chlor-β-Acetnaphtalids mit konz. Salzsäure, so geht beim Erhitzen der Krystallbrei völlig in Lösung und beim Erkalten schießt das salzsaure Salz des α-Chlor-β-naphtylamins in glänzenden Krystallen an. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich das α-Chlor-β-naphtylamin während des Erhitzens in öligen Tropfen ab, die beim Erkalten fest werden. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in feinen farblosen Nadeln vom Fp. 59°. Suspendiert man das α-Chlor-β-naphtylamin in Schwefelsäure und leitet Stickstofftrioxyd ein, so erhält man das α-Chlornaphtalin[2]) als gelbliches Öl.

Nitrierung des Naphtazins.[3])

20 g des asymmetrischen α-β-Naphtazins wurden in 200 g konz. Schwefelsäure gelöst und auf eine Temperatur von 0° bis 4° abgekühlt. Dazu ließ man 36,5 g Nitriersäure[4]) fließen und die Temperatur nicht über 4° steigen. Mit fortschreitender Nitrierung färbte sich die ursprünglich tiefblaue Lösung karmoisinrot. Unter fleißigem Umschütteln blieb die Lösung noch eine halbe Stunde lang in der Kältemischung, schließlich noch zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Auf Eiswasser gegossen, schied sich ein hellgelber Körper aus, der sich in heißem Nitrobenzol löst und auf Zusatz von absolutem Äther wieder ausfällt.

---

[1]) Cleve, Ber. 20, 1989. [2]) A. a. O. S. 1990.
[3]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.
[4]) Das Nitrierungsgemisch wurde aus 75 g konz. Schwefelsäure und 25 g konz. Salpetersäure bereitet.

Als bestes Lösungsmittel erschien absoluter Methylalkohol, aus dem der Nitrokörper beim Erkalten von selbst, besser noch auf Zusatz von Wasser ausfällt. Ebenso leicht läßt er sich aus seiner Lösung in Eisessig und Alkohol durch Wasser fällen. Der Schmelzpunkt des nitrierten Naphtazins wurde bei 330°—332° gefunden (s. S. 101). Der Nitrierungsprozeß verlief bei allen Versuchen nahezu quantitativ.

0,1201 g gaben bei 20° und 752 mm 15,7 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_4$:	Gef.:
N	15,1	14,85 %.

Reduktion[1]) des Nitronaphtazins zum Naphteurhodin (Diaminodinaphtazin).

2 g Nitronaphtazin, mit einer Lösung von 10,8 g Schwefelnatrium in 32 g Wasser versetzt, erwärmte man 5 Stunden lang auf einem schwach siedenden Wasserbad. Der während dieser Zeit sich ausscheidende dunkelrote Körper wurde auf einer Nutsche gesammelt, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet.

0,0987 g gaben bei 21° und 750 mm 15,6 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_4$:	Gef.:
N	18,0	17,8 %.

Kondensation von β-Naphtylamin mit 5prozent. Magnesiumsuperoxyd.

Bei diesem Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α-β-Naphtazins erhält man ein sehr reines Produkt in hellgelben Blättchen. Von dem beigemengten unveränderten Ausgangsmaterial erhält man das Naphtazin leicht frei, wenn man den Inhalt der Vorlage mehrmals mit Methylalkohol ausschüttelt. Diese Darstellungsweise leidet unter dem Mißstand, daß sich nach Beginn der Sauerstoffentwicklung das vorgelagerte, äußerst leichte Magnesiumsuperoxyd bis in die Vorlage schiebt.

---

[1]) D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.

Kondensation von β-Naphtylamin mit Baryumsuperoxyd.

Verwendet man statt Magnesiumsuperoxyd das kräftiger wirkende Baryumsuperoxyd, so gelangt man auch nicht in erwünschter Ausbeute zum asymmetrischen α-β-Naphtazin; denn zufolge der gesteigerten Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels tritt die Reaktion unter Feuererscheinung ein und liefert nur geringe Mengen des Naphtazins, wobei ein Teil des β-Naphtylamins völlig verkohlt. Besser gestaltet sich die Verwendung eines Gemisches von Magnesiumsuperoxyd ($^2/_3$) und Baryumsuperoxyd ($^1/_3$), das reines Naphtazin in befriedigender Ausbeute und vom richtigen Schmelzpunkt liefert.

α-Naphthylamin und Baryumsuperoxyd gemengt mit Calciumoxyd.

14,3 g α-Naphtylamin und 25,3 g Baryumsuperoxyd mit Calciumoxyd vermengt, wurden in einer Eisenröhre im Verbrennungsofen erhitzt. Es sublimierte ein gelbes Produkt, das sich durch seine Lösung in konz. Schwefelsäure und sein spektroskopisches Verhalten als das gleiche Naphtazin erwies, wie es aus dem β-Naphtylamin gewonnen wurde.

Kondensation von β-Acetnaphtalid durch Sublimation über Calciumoxyd.

Ein inniges Gemenge von 20 g β-Acetnaphtalid und 50 g vor seiner Verwendung in einer Verbrennungsröhre erhitztem Calciumoxyd wurden in einer Eisenröhre über eine vorgelegte Schicht von Calciumoxyd destilliert. Unter Abspaltung der Acetylgruppe sublimiert ein gelbes Produkt, das in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt wurde. Schmelzpunkt, sowie die charakteristische Blaufärbung in konz. Schwefelsäure identifizierten es als das asymmetrische α-β-Naphtazin.

Zur Sublimation eignet sich am besten eine weite, ca. 1 m lange Eisenröhre, die am einen Ende durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen werden kann und am andern Ende ein ebenfalls abnehmbares Kupferrohr trägt, das mit der Vorlage verbunden ist.

Als praktischste Vorlage zur Aufnahme des übersublimierenden Naphtazins fanden wir zwei mit einander durch ein weites Glasrohr verbundene Kugelvorlagen. Eine gut schließende Dichtung wird am besten dadurch erreicht, daß man die Glasröhre mit feuchtem Asbestpapier umwickelt, nach dem Trocknen in den Tubus schiebt und von außen mit Watte und Kollodium vollends abdichtet. Für kleine Versuche verwandten wir statt der Eisenröhre ein schwer schmelzbares Reagensglas.

Verhalten des asymmetrischen α-β-Naphtazins gegen konz. Salzsäure.

Übergießt man das asymmetrische α-β-Naphtazin mit absolutem Alkohol und erwärmt mit konz. Salzsäure, so geht es allmählich in Lösung. Dabei findet ein Farbenumschlag von Gelb in Rot statt. Aus der heißen alkoholischen Lösung fällt beim Erkalten ein roter Körper, der sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder gelb färbt. Auf Zusatz von Wasser oder Ammoniak kommt sofort der gelbe Körper zum Vorschein. Das rote Produkt, das als Hydrochlorid des asymmetrischen α-β-Naphtazins aufzufassen ist, löst sich in konz. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit blauer Farbe.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Suspension läßt sich ebenfalls das Hydrochlorid gewinnen.

Benzidin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.)

66 g Benzidin wurden in 200 ccm trockenem Pyridin gelöst, gut gekühlt und durch Eis-Kochsalz gekühltes Sulfurylchlorid innerhalb $^5/_4$ Stunden zufließen lassen. Ganz gegen das Ende der Reaktion ließen wir die Temperatur auf $+ 15^0$ steigen, fügten im Überschuß eiskalte, konz. Salzsäure zu und gossen auf Eis. Dabei fiel in reichlicher Menge ein braungelber Körper aus, der abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet wurde. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln erwies er sich ziemlich löslich, etwas schwer in absolutem Alkohol. Zur Reinigung wird am besten in folgender Weise

verfahren: Man löst das Rohprodukt in absolutem Alkohol und gießt diese Lösung in heißes Wasser. Nach dem Erkalten fällt ein orangegelber Körper aus, der sich beim Absaugen etwas dunkler färbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön roter Farbe. Fp. 126°.

0,0382 g gaben bei 20° und 748 mm 3,0 ccm N.
0,0883 g gaben 0,0952 g AgCl.
0,1498 g gaben 0,1711 g AgCl.

	Gefunden:	
N	9,00	— %
Cl	28,27	28,35 „ .

Eine eingehende Untersuchung muß erst dartun, ob ein chloriertes Azin oder ein chloriertes Benzidin vorliegt.

Sublimation von Benzidin mit Baryumsuperoxyd und Calciumoxyd.

Im Eisenrohr wurden 18,4 g Benzidin mit 25,3 g Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk vermengt war, sublimiert. Das rotgelbe Sublimat löste sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe und fiel auf Zusatz von Wasser als gelber Körper wieder aus. Versetzt man das Rohprodukt in geringem Überschuß mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden, kocht nach völliger Lösung unter Zusatz von Tierkohle nochmals auf, filtriert nnd versetzt mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nach dem Ammoniakalischmachen einen grauen Körper, der aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 122° schmilzt und rein weiß ist. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Spektroskopische Untersuchungen.

I. Phenazin.

Lösung rötlichgelb.

Linkes Absorpt.-Max. (schwacher Streifen) $\lambda = 553{,}2$.
Mittleres „ „ (mittl. starker Streifen) $\lambda = 507{,}7$.
Violett stark ausgelöscht; ein Einzelstreifen wurde nicht beobachtet.[1])

---

[1]) Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Weg (1908), II. Teil, S. 187 gibt drei verwaschene Streifen an.

II. as. α-β-Naphtazin aus β-Naphtylamin und SO_2Cl_2.
3 Streifen,
linker Streifen $\lambda = 634{,}6$,
mittlerer Streifen $\lambda = 578{,}7$,
rechter Streifen $\lambda = 623{,}2$.

III. as. α-β-Naphtazin aus α-Naphtylamin, BaO_2 und CaO.
3 Streifen. Form wie bei II,
linker Streifen $\lambda = 634{,}9$,
mittlerer Streifen $\lambda = 579{,}2$,
rechter Streifen $\lambda = 622{,}9$.

Die Produkte nach II und III sind also identisch.

IV. Das Naphtazin aus β-Naphtylamin und Chlorschwefel,
V. „ „ „ „ „ CaO, MgO_2, BaO_2,
VI. „ „ „ „ „ Kaliumhydroxyd[1])
erwies sich identisch mit den Produkten aus II und III.

VI. Produkt aus Benzidin und Sulfurylchlorid.
Rote Lösung.
Sehr breiter Streifen im blaugrünen Teil des Spektrums $\lambda = 513{,}3$.
Die Messungen wurden in schwefelsaurer Lösung vorgenommen.

Bei den Vorarbeiten dieser Untersuchungen erfreute ich mich der eifrigen und geschickten Beihilfe meines damaligen Privatassistenten, des Herrn Dr. Paul Landauer, dem ich auch an dieser Stelle noch Dank sagen möchte. R.

---

[1]) D. R. P. 165226; Friedländer VIII, S. 518.

Über Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 und Phthalsäureanhydrid;

von

G. Schultz und **G. Rohde.**

[Mitteilung aus dem ehemaligen und dem neuen organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

Die Fähigkeit des Phenylmethylpyrazolons, mit Phthalsäureanhydrid zu reagieren, wurde zuerst von L. Knorr beobachtet.[1]) Außer der Angabe, daß dabei ein roter Farbstoff entsteht, macht Knorr jedoch keinerlei weitere Mitteilungen.

Versuche, die schon vor längerer Zeit von Prof. Schultz veranlaßt wurden[2]), ergaben, daß sich die Reaktion durch einfaches Zusammenschmelzen beider Körper bewirken läßt.

Erhitzt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid im Ölbad auf 120° (Temperatur im Bade gemessen), so beginnt alsbald ein Zusammenschmelzen des Gemisches und nach etwa 20—25 Min. ist alles zu einer tief orangeroten dünnen Flüssigkeit geschmolzen. In diesem Zustande verbleibt die Schmelze einige Zeit; dann wird sie durch Abscheidung eines festen Körpers trübe, nimmt nach einigem weiteren Erhitzen breiige Konsistenz an und erstarrt nun rasch vollständig zu einer orangefarbenen oder manchmal auch ziegelroten harten Masse. Während des Erstarrens kann, wenn die Wärme durch Wahl eines geeigneten Erhitzungsgefäßes zusammengehalten wird, ein nicht unerhebliches Ansteigen der Temperatur der Schmelze über die Temperatur des Ölbades beobachtet werden Ist die Schmelze erhärtet und beginnt ihre Temperatur wieder zu sinken, so ist das Ende des Prozesses erreicht. Im ganzen ist dafür bei Anwendung von 25 g Phenylmethylpyrazolon etwa 1 Stunde

---

[1]) Ann. Chem. 238, 157 (1887).

[2]) Max Bauer, Dissertation, München 1905, S. 13. Entsprechende Versuche von A. Eibner, Ann. Chem. 315, 309 (1901) und Ber. 37, 3611 (1904) wurden später begonnen.

erforderlich. Während des Prozesses sublimiert etwas Phthalsäureanhydrid fort.

Die, zerrieben, gewöhnlich satt gelbe, in Alkalien mit tief orangeroter Farbe lösliche Reaktionsmasse besteht ihrer hauptsächlichsten Menge nach aus einer Substanz, die erst vor einiger Zeit — unter Benutzung von Essigester oder Aceton als Lösungsmittel — in reiner krystallisierter Form gewonnen worden ist. Man erhält sie so in orangegelben, gewöhnlich zu Krusten vereinigten flächenreichen Kryställchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Rotfärbung und Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit etwas verschieden schmelzen, in der Regel bei Temperaturen zwischen 202°—204°. Wird die Substanz statt aus Aceton oder Essigester aus einem der anderen gewöhnlichen Lösungsmittel umzukrystallisieren versucht — genügende Lösungsfähigkeit besitzen von diesen hauptsächlich nur Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig dafür — oder löst man die Substanz in Alkalien, oder kocht sie einige Zeit mit Wasser, so geht sie in einen roten, ebenfalls sauren Charakter besitzenden Körper über, der infolge dieser Bildungsweisen bei der Verarbeitung der Schmelze aus Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid früher immer direkt erhalten wurde und offenbar identisch ist mit der eingangs erwähnten, von Knorr beobachteten Substanz. Wie festgestellt wurde, entsteht dieser rote Körper unter Abspaltung von Phthalsäure aus der gelben Verbindung und tritt seinerseits wieder mit Phthalsäure zu der gelben Verbindung zusammen, wenn man äquimolekulare Mengen von rotem Körper und Phthalsäure unter Erhitzen in Aceton oder Essigester löst. Hieraus geht hervor, daß der gelbe Körper nur die Bedeutung eines Derivates besitzt, während die Stammsubstanz der rote Körper ist. Der letztere wurde bis jetzt allein genauer untersucht. Mit dem Studium des gelben Körpers ist zurzeit Herr Nicolaus im hiesigen organischen Laboratorium beschäftigt.

Rote Verbindung aus Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid.

Sie wird am besten nach einem schon von Bauer empfohlenen Verfahren erhalten[1]), indem man das Schmelzprodukt

[1]) Bauer, Dissertation, S. 15.

aus Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid fein zerreibt und dann so lange mit öfters gewechseltem Wasser kocht, bis eine Probe des rot gewordenen Produktes beim Erhitzen mit Chloroform klar in Lösung geht. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Bildung des roten Körpers beendet; der ursprüngliche gelbe Körper wird nämlich durch Lösen in Chloroform in roten Körper und Phthalsäure gespalten, die auch bei Gegenwart von viel gelöstem roten Köper in siedendem Chloroform nur spurenweise löslich ist; die Entstehung einer klaren Lösung zeigt also an, daß kein gelber Körper mehr vorhanden ist. Wird bei der Gewinnung des roten Körpers das ursprüngliche Schmelzprodukt nach jedesmaligem Kochen mit Wasser aufs neue zerrieben, so genügt für Mengen, wie sie aus 25 g Phenylmethylpyrazolon und der äquimolekularen Menge Phthalsäureanhydrid erhalten werden, ein viermaliges Kochen mit jedesmal etwa $^3/_4$ Liter Wasser während je 3 Stunden. Außer der abgespaltenen bzw. nicht in Reaktion getretenen Phthalsäure gehen hierbei auch unverändert gebliebenes Phenylmethylpyrazolon und kleine Mengen von Schmieren in Lösung.

Der in der angegebenen Weise erhaltene rote Körper ist schon als Rohprodukt sehr rein und zeigt gewöhnlich schon den richtigen Schmelzpunkt (208°—210° und darüber, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens). Zur vollständigen Reingewinnung krystallisiert man ihn am besten aus Alkohol um, wobei geringfügige Mengen brauner Schmieren und Spuren eines farblosen, bei etwa 259° schmelzenden alkaliunlöslichen Körpers in den letzten Mutterlaugen zurückbleiben.

Die Ausbeute soll nach Bauer[1]) am besten werden, wenn man Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid im Verhältnis von 2:3 Mol. bei 120° miteinander verschmilzt. Bei Anwendung von 50 g Phenylmethylpyrazolon und 63,8 g Phthalsäureanhydrid erhielt Bauer beispielsweise 62 g roten Körper. Es wurde aber gefunden, daß man bei Anwendung einer Erhitzungstemperatur von 120° entsprechende Ausbeuten auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Ausgangsmaterialien erhalten kann. So wurden in einem Falle aus 25 g Phenylmethylpyrazolon und 22 statt 21,26 g Phthalsäureanhydrid 32,2 g

[1]) Bauer, Dissertation, S. 14.

Rohprodukt (Schmelzpunkt bei mäßig raschem Erhitzen 210°) und daraus durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen 31 g reines krystallisiertes Produkt erhalten (Schmelzpunkt bei vorsichtigem Erhitzen 208°—210°). An Phthalsäure, die durch Kochen mit Chloroform sorgfältig von beigemengtem Phenylmethylpyrazolon befreit worden war, wurden in diesem Falle 12,7 g erhalten, die 11,3 g Phthalsäureanhydrid entsprechen; ferner an unverändertem Phenylmethylpyrazolon roh etwa 1,5 g, rein 0,5 g. Es geht hieraus hervor, daß für die Bildung des roten Körpers auf etwa 23,5 g Phenylmethylpyrazolon 22 — 11,3 = 10,7 g Phthalsäureanhydrid verbraucht worden sind, einschließlich der kleinen Mengen Anhydrid, die fortsublimiert waren. Dies entspricht einem Verhältnis von 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon auf 1 Mol. Phthalsäureanhydrid:

$$\overbrace{348}^{\text{Gewicht von 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon}} : \overbrace{148}^{\text{Molekulargewicht des Phthalsäureanhydrids}} = 23{,}5 : 10 \text{ (genauer 9,99)}.$$

Für den gelben Körper, der unter Abspaltung von 1 Mol. Phthalsäure in den roten übergeht, ergibt sich daraus eine Bildung aus je 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid.

Durch Krystallisation aus Äthylalkohol erhält man den roten Körper in drusig miteinander verwachsenen dunkelroten Prismen und dünnen, denselben aufgewachsenen, lanzettförmigen, heller erscheinenden Blättern. Beide Formen machen einen so verschiedenen Eindruck, daß man zunächst glaubt, verschiedene Substanzen vor sich zu haben. Werden sie aber mechanisch voneinander getrennt und dann gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, so zeigen beide Formen keine in Betracht kommenden Unterschiede im Schmelzpunkt (gef. 208°—209° bei vorsichtigem Erhitzen). Krystallisiert man ferner ein Gemisch beider Formen aus Methylalkohol oder Chloroform um, so erhält man vollkommen einheitliche Krystallisationen, die ihrerseits, wenn sie wiederum aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden, aufs neue ein Gemisch von Prismen und Blättern geben. Offenbar liegen also in denselben nur verschiedene Wachstumsformen vor.

Aus Methylalkohol krystallisiert der Körper in kurzen,

derben, leuchtend roten Prismen mit bläulichem Flächenschimmer. Dieselben enthalten Methylalkohol und schmelzen, in der gewöhnlichen Weise erhitzt, wie die Krystalle aus Äthylalkohol. Taucht man aber das Schmelzröhrchen in ein Bad, das auf etwa 165° erhitzt ist, so beobachtet man infolge des Methylalkoholgehaltes der Substanz schon bei dieser Temperatur ein rasch vorübergehendes Schmelzen unter Aufsteigen; die erstarrte Schmelze schmilzt dann erst wieder bei der normalen Temperatur.

In Chloroform löst sich der rote Körper mit auffallend heller (dunkelgoldgelber) Farbe. Das auskrystallisierende Produkt besteht aus feurigroten glänzenden Stäbchen oder Prismen von etwas schiefwinkligem[1]) Umriß. Wie die Kristalle aus Methylalkohol enthalten dieselben Lösungsmittel gebunden, verlieren dasselbe aber schon beim Liegen an der Luft und nehmen dabei Goldglanz an. Der Schmelzpunkt liegt wiederum bei 208°—210°, da die Substanz schon viel früher alles Krystallchloroform abgibt.

Außer Äthyl- und Methylalkohol eignen sich zum Umkrystallisieren des roten Körpers auch Aceton, Essigester und Eisessig, in denen sämtlich er beim Erhitzen ziemlich löslich ist. Sehr schwer ist er löslich in Äther und Benzol; unlöslich oder nahezu unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther.

Der saure Charakter des roten Körpers wurde schon hervorgehoben. Er löst sich mit tief orangeroter Farbe in verdünnten Alkalien, Soda- und Natriumbicarbonatlösung und wird beim Ansäuern dieser Lösungen als orangegelber, amorpher, bei mehrtägigem Stehen rot und krystallinisch werdender Niederschlag wieder abgeschieden. Konzentrierte Laugen fällen ihn aus seinen Lösungen in verdünnten Alkalien in Form von Salzen aus.

Basische Eigenschaften kommen dem roten Körper nur in ganz geringem Grade zu. Er löst sich zwar in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure auf, verdünnt man aber diese Lösungen mit Wasser, so wird er in dem Maße, wie die Ver-

[1]) Bauer gibt irrtümlich rechtwinklig an. Vgl. S. 15 seiner Dissertation. Der Goldglanz ist erst nach der Verwitterung der Krystalle vorhanden.

dünnung vorschreitet, wieder ausgefällt. In stark verdünnten Säuren ist er, wie in Wasser, praktisch unlöslich.

Bei der Elementaranalyse erhielt Bauer[1]) Zahlen, welche unter Berücksichtigung des Nachweises, daß an der Zusammensetzung des roten Körpers 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol. Phthalsäureanhydrid beteiligt sind (vgl. S. 122) zu der Formel: $[2C_{10}H_{10}N_2O+C_8H_4O_3-H_2O]=C_{28}H_{22}N_4O_4$ führen.

I. 0,1973 g gaben 0,5087 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.
II. 0,2210 g gaben 0,5673 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
III. 0,1856 g gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
IV. 0,2000 g gaben 21,8 ccm feuchten N bei 20° und 726,8 mm.
V. 0,2091 g gaben 22,4 ccm feuchten N bei 19° und 731 mm.

Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_4$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	V.
C = 70,29	70,30	70,00	70,53	—	— %
H = 4,60	4,98	4,90	4,80	—	— „
N = 11,71	—	—	—	11,90	11,83 „ .

Auf dieselbe Formel stimmen ferner die nachstehenden Ergebnisse von Elementaranalysen, welche Bauer der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dennstedt in Hamburg verdankt:

I. 0,1421 g gaben 0,3657 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
II. 0,2303 g gaben 0,5931 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.
III. 0,1793 g gaben 0,4620 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Gef.:	I.	II.	III.
C =	70,19	70,23	70,27 %
H =	4,94	4,77	4,87 „ .

Für die Beurteilung der Konstitution des roten Körpers kommen hauptsächlich die folgenden Tatsachen in Betracht:

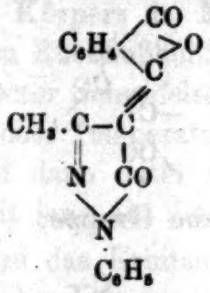
1. Der Körper ist esterifizierbar und gibt bei der Esterifizierung mittels Methylalkohol einen Monomethylester, der noch ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Der rote Körper selbst gibt in Übereinstimmung hiermit ein Silbersalz mit zwei Atomen Silber.

2. In keinem der beiden mit Phthalsäureanhydrid im roten Körper verknüpften Phenylmethylpyrazolonmoleküle ist eine noch intakte Methylengruppe nachweisbar. Entsprechend der bekannten Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen im Phenylmethylpyrazolon hat also die Verknüpfung des Phthalsäureanhydrids

[1]) Bauer, Dissertation, S. 18.

mit den beiden Molekülen Phenylmethylpyrazolon unter Vermittelung dieser Gruppen stattgefunden.

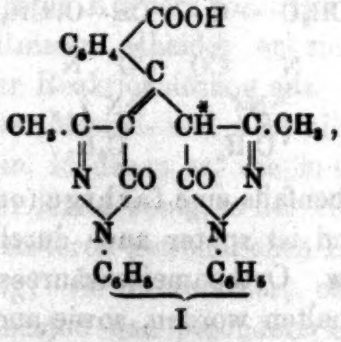
3. Unter geeigneten Bedingungen wird der rote Körper in eine Verbindung von der Konstitution:



und Phenylmethylpyrazolon gespalten und umgekehrt läßt er sich durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen dieser beiden Körper wieder aufbauen.

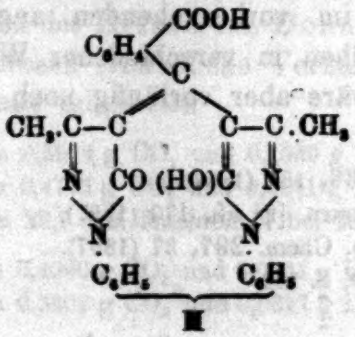
4. Der Körper ist farbig, muß also ein Chromophor enthalten.

Faßt man diese Tatsachen zusammen, so gelangt man unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des roten Körpers zu der Formel:



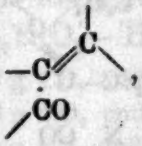
I

die aber nach neueren Beobachtungen (vgl. S. 132) vielleicht richtiger durch die tautomere Formel:

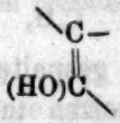


II

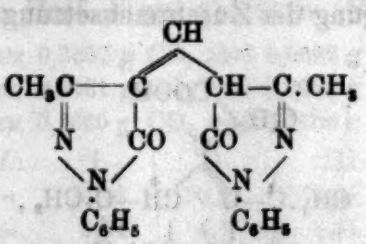
zu ersetzen ist. Das zweite saure Wasserstoffatom, das der Esterifizierung unfähig ist, würde dasjenige sein, welches in der Formel I besternt ist, in der Formel II dagegen als Hydroxylwasserstoffatom auftritt. Als Chromophor funktioniert in Formel I die Gruppe:



in Formel II außerdem die Gruppe:



In naher Beziehung zum roten Körper würde bei dieser Konstitution desselben eine ebenfalls zuerst von Knorr[1]) erhaltene Verbindung stehen, die bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenylmethylpyrazolon sich bildet und der Formel:



entspricht. Sie ist ebenfalls eine farbige (orangegelbe), alkalilösliche Substanz und ist später auch durch Kondensation von Ameisensäure[2]) bzw. Orthoameisensäureester[3]) mit Phenylmethylpyrazolon erhalten worden, sowie auch noch auf anderen Wegen.[4])

Die Bildung des roten Körpers kann man sich unter Zugrundelegung der im vorhergehenden angenommenen Konstitution für denselben in verschiedener Weise denken. Ein Eingehen hierauf wäre aber vorläufig noch verfrüht.

---

[1]) Ann. Chem. 238, 184 (1887).
[2]) Stolz, dies. Journ. [2] 55, 170 (1897).
[3]) Claisen, Ann. Chem. 297, 37 (1897).
[4]) Stolz, a. a. O. S. 169.

Esterifizierung des roten Körpers mittels Methylalkohol.

Dieser Prozeß vollzieht sich ohne Schwierigkeit, wenn man eine Lösung des roten Körpers in Methylalkohol entweder mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit einer ausreichenden Menge von konzentrierter Schwefelsäure kocht, oder die Lösung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoffgas sättigt und dann unter weiterem Einleiten von HCl-Gas noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt.

In beiden Fällen wird das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis der aus einer Probe der Lösung auf Zugabe von Wasser ausfallende gelbe Niederschlag beim Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol keine roten Krystalle des ursprünglichen Körpers mehr ausscheidet, sondern ausschließlich Tafeln oder Prismen von orangegelber Farbe und blauem Flächenschimmer. Dann wird die ganze Lösung in der angegebenen Weise verarbeitet.

In den orangegelben, blauschimmernden Krystallen liegt der Methylester des roten Körpers vor. Bei richtig getroffenen Konzentrationsverhältnissen scheidet er sich teilweise schon beim Stehenlassen der Reaktionslösung aus. Zum Umkrystallisieren eignet sich außer Methyl- und Äthylalkohol auch Aceton, Essigester und Ligroin, in denen er, wie in den beiden anderen Lösungsmitteln, in der Kälte wenig, in der Hitze dagegen reichlich löslich ist. Die anderen gewöhnlichen Lösungsmittel lösen entweder zu schwierig, wie Petroläther, oder zu leicht, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff und besonders Chloroform.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt nach erreichter Konstanz bei 178°—179°. Von Analysen, die teils von Bauer, teils im Laboratorium des Herrn Prof. Dennstedt nach dessen Methode und auf dessen freundliche Veranlassung ausgeführt wurden, seien folgende mitgeteilt:

I. 0,2275 g gaben 0,5914 g CO_2 und 0,1059 g H_2O. } Bauer.
II. 0,1849 g gaben 0,4772 g CO_2 und 0,0871 g H_2O. } Bauer.
III. 0,2707 g gaben 28,7 ccm feuchten N bei 20° und 716 mm. } Bauer.
IV. 0,1541 g gaben 0,4000 g CO_2 und 0,0704 g H_2O. } Im Laborat. von Prof. Dennstedt ausgeführt.
V. 0,1501 g gaben 0,3902 g CO_2 und 0,0697 g H_2O. } Im Laborat. von Prof. Dennstedt ausgeführt.

Ber. für			Gef.:		
$C_{20}H_{24}N_4O_4$:	I.	II.	III.	IV.	V.[1])
C = 70,73	70,89	70,39	—	70,79	70,89 %
H = 4,87	5,17	5,23	—	5,08	5,17 „
N = 11,38	—	—	11,40	—	— „ .

Der Ester besitzt, obwohl er sich nicht weiter esterifizieren läßt, noch ein saures H-Atom, wie daraus hervorgeht, daß er sich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten löst und ein Silbersalz mit 1 Atom Silber bildet. Die Lösung in Alkalien ist tief orangerot. Das Silbersalz wird erhalten, wenn man eine Lösung des Esters in Ammoniak mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt; es fällt dann als roter pulvriger Niederschlag aus.

Sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ergab ein Präparat in

0,2374 g S 0,0425 g Ag.

Ein anderes Präparat, das Herr Tenzer im hiesigen organischen Laboratorium dargestellt und analysiert hat, lieferte bei Anwendung von

0,3204 g S 0,0576 g Ag.

Ber. für	Gef.:	
$C_{20}H_{23}O_4N_4Ag$:	I.	II.
Ag = 18,03	17,9	17,97 %.

In Übereinstimmung hiermit haben unabhängig voneinander Rohde und Vrany durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des roten Körper mit überschüssigem Silbernitrat ein ebenfalls rotes Silbersalz mit 2 Atomen Ag erhalten.

0,5221 g gaben 0,1600 g Ag (R.).
2,2148 g gaben 0,6846 g Ag (V.).

Ber. für	Gef.:	
$C_{20}H_{20}O_4N_4Ag_2$:	I.	II.
Ag = 31,21	30,64	30,91 %.

Ein von Bauer[2]) erhaltenes Silbersalz, das nach dessen Angabe nur 1 Atom Silber enthielt, kann demnach wohl nur dadurch entstanden sein, daß Bauer nur die 1 Atom Silber entsprechende Menge Silbernitrat zur Fällung der ammoniakalischen Lösung des roten Körpers anwandte.

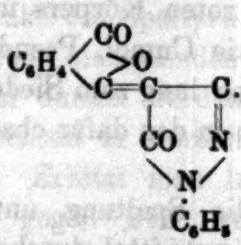
---

[1]) Vgl. Bauer, Dissertation, S. 23.
[2]) Bauer, Dissertation, S. 17.

Nachweis des Fehlens intakter Methylengruppen im roten Körper.

Die bekannte, hauptsächlich von Knorr[1]) nachgewiesene Reaktionsfähigkeit der Methylengruppen des Phenylmethylpyrazolons läßt es zwar kaum zweifelhaft erscheinen, daß die Verknüpfung des Phthalsäureanhydrids mit den an der Zusammensetzung des roten Körpers teilnehmenden beiden Phenylmethylpyrazolonmolekülen unter Inanspruchnahme der in denselben vorhandenen Methylengruppen erfolgt ist; um aber in dieser Beziehung noch weitere Sicherheit zu gewinnen, wurde einerseits Natriumäthylat und Amylnitrit, andererseits Benzaldehyd auf den roten Körper zur Einwirkung gebracht. Im Falle die Methylengruppen der beiden Phenylmethylpyrazolonmoleküle wider Erwarten noch intakt im roten Körper vorhanden waren, hatte man dann den Eintritt von Isonitrosogruppen bzw. Benzylidengruppen zu erwarten.

Es wurde nun gefunden[2]), daß, wenn man zu einer Lösung des roten Körpers in absolutem Alkohol die für die Bildung einer Monoisonitrosoverbindung ausreichenden Mengen von Natriumäthylatlösung und Amylnitrit gibt und die Mischung in einem verschlossenen Kolben über Nacht stehen läßt, beim Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit neben unverändertem roten Körper ein sehr charakteristisches alkaliunlösliches, feine rote Nädelchen bildendes Produkt mit einem mittleren Schmelzpunkt von 215°—216° erhalten wird, das nichts anderes ist, als die schon erwähnte Spaltverbindung von der Konstitution:



die in einem späteren Kapitel näher besprochen werden wird. Versucht man andererseits Benzaldehyd mit dem roten Körper in Reaktion zu bringen, so beobachtet man, daß bei

[1]) Knorr, Ann. Chem. 238, 157 u. ff. (1887).

[2]) Vgl. Bauer, Dissertation, S. 21.

gewöhnlicher Temperatur der rote Körper unverändert bleibt; erhitzt man zum Kochen, so geht er in Lösung und beim Erkalten scheiden sich die feinen roten Nadeln der nämlichen Spaltverbindung aus, die bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Amylnitrit entsteht.[1])

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß in dem roten Körper intakte reaktionsfähige Methylengruppen nicht mehr vorhanden sind. Auch auf experimentellem Wege gelangt man also zu dem Schluß, daß die Verknüpfung des Phthalsäureanhydrids mit den beiden an der Bildung des roten Körpers beteiligten Phenylmethylpyrazolonmolekülen unter Inanspruchnahme der Methylengruppe dieser letzteren erfolgt.

Spaltung des roten Körpers beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln.

Wie im vorigen Kapitel mitgeteilt wurde, erfährt der rote Körper sowohl bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Amylnitrit, wie auch beim Kochen mit Benzaldehyd eine Spaltung unter Bildung einer alkaliunlöslichen, in feinen roten Nädelchen krystallisierenden Verbindung mit einem mittleren Schmelzpunkt von 215°—216°.

Da es möglich erschien, daß im letzteren Falle die erhöhte Temperatur die eigentliche Ursache der Reaktion ist, so wurde in der Folge versucht, die Spaltung des roten Körpers durch Erhitzen mit anderen hochsiedenden Lösungsmitteln zu bewirken. Tatsächlich ergab sich, daß das alkaliunlösliche Spaltprodukt ganz allgemein erhalten werden kann, wenn man Lösungen des roten Körpers in indifferenten hochsiedenden Flüssigkeiten wie Cumol, Pseudocumol, Cymol oder Nitrobenzol einige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet es sich dann in den dafür charakteristischen feinen roten Nädelchen ab.

Hauptsächlich ist die Spaltung unter Anwendung von Nitrobenzol als Erhitzungsmittel durchgeführt worden. Man wendet hierbei etwa die vierfache Menge Nitrobenzol vom Gewicht des roten Körpers an, bringt denselben durch mäßiges Erhitzen zunächst in Lösung und setzt dann das Erhitzen unter

---

[1]) Bauer, Dissertation, S. 22.

Steigerung der Temperatur bis zum Siedepunkt des Nitrobenzols so lange fort, bis die Flüssigkeit beim Umschwenken statt des ursprünglich gelbroten Tones einen braunroten Ton hat. Ist diese Farbenveränderung eingetreten — bei Anwendung von 5 g des roten Körpers ist dazu ein Kochen während etwa 1 bis 2 Minuten ausreichend, so läßt man erkalten und verdünnt mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol. Das Spaltprodukt scheidet sich dann rasch und sehr vollständig in den erwähnten roten Nädelchen ab. Hat man lange genug erhitzt, so ist die Krystallisation völlig einheitlich und braucht nach dem Absaugen der Mutterlauge lediglich gut mit Alkohol ausgewaschen zu werden, um abgesehen von Spuren noch durch den Geruch wahrnehmbaren Nitrobenzols rein zu sein. Hat man dagegen das Erhitzen zu früh unterbrochen, bzw. nicht energisch genug erhitzt, so mischen sich den roten Nädelchen gelbe körnige Krystalle bei und man muß dann das Krystallisat nach dem Auswaschen mit Alkohol mit verdünnten wäßrigen Alkalien behandeln. Die gelben Krystalle gehen dann mit orangeroter Farbe in Lösung.

Zum Umkrystallisieren des Spaltproduktes eignen sich besonders Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, in denen es in der Hitze reichlich, in der Kälte dagegen sehr viel schwieriger löslich ist. Durch nachträglichen Zusatz von Alkohol, bzw. bei Eisessig von Wasser, kann man die Abscheidung noch vollständiger machen. In den übrigen gebräuchlicheren Lösungsmitteln ist das Spaltprodukt auch beim Erhitzen schwer löslich bis unlöslich.

Der Schmelzpunkt des Spaltproduktes ist wegen des schon mehrere Grade vorher einsetzenden Erweichens der Substanz und ihrer dabei sehr dunkel werdenden Farbe schwer zu bestimmen; zudem wechselt er beträchtlich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Erhitzt man langsam, so kann man die Verbindung schon gegen 212° zur Verflüssigung bringen; erhitzt man rasch, so findet man Schmelzpunkte bis zu 219°. Bei mittlerem Erhitzen wird man im allgemeinen den Punkt des Niederschmelzens unter Meniskusbildung bei 215°—216° finden; zu sintern beginnt die Substanz schon von etwa 208° an.

Die Ausbeute an Spaltprodukt beträgt bei Anwendung von 5 g rotem Körper im Durchschnitt 1 g. Als weiteres

Spaltprodukt findet sich in der Nitrobenzolmutterlauge Phenylmethylpyrazolon. Sodann enthält die Mutterlauge bedeutende Mengen des vorhin erwähnten gelben Produktes, von dem bei unzureichendem Erhitzen ein Teil mit dem Spaltprodukt zugleich auskrystallisiert. Bei richtig geleitetem Prozeß beginnt die Ausscheidung dieses zuerst von Herrn Heinrich Müller[1]) beobachteten Produktes gewöhnlich erst nach dem Stehen der Mutterlauge über Nacht und dauert mehrere Tage an. Es bildet große, gelbe, flächenreiche Krystalle, die nach Untersuchungen von Herrn Nicolaus Nitrobenzol enthalten. In dieser Substanz liegt eine Verbindung vor, die noch in nächster Beziehung zum roten Körper steht. Es äußert sich dies darin, daß sie mit größter Leichtigkeit und unter den mannigfachsten Bedingungen in diesen übergeht, so, beim Umkrystallisieren aus Alkohol, beim Lösen in Alkalien und Alkalicarbonaten, beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, beim Liegen an der Luft, ja sogar bei öfterem Abpressen zwischen Filtrierpapier. Erhitzt man die Substanz im Schmelzröhrchen, so fängt sie gegen 80° an sich zu röten und zeigt dann den Schmelzpunkt des roten Körpers. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß in der Substanz eine labile, desmotrope Modifikation des roten Körpers vorliegt, die zugleich Nitrobenzol enthält. Eine ganz analog sich verhaltende, aber cumolhaltige Verbindung hat Herr Nicolaus bei der Spaltung des roten Körpers durch Kochen mit Cumol beobachtet.

Zusammensetzung und Konstitution des alkaliunlöslichen Spaltproduktes. Entstehung von Phenylmethylpyrazolon neben demselben und Zurückbildung des roten Körpers durch Zusammenschmelzen beider Spaltprodukte.

Von Bauer[2]) für das alkaliunlösliche Spaltprodukt des roten Körpers erhaltene Analysenresultate ergaben bei der Ableitung der atomistischen Zusammensetzung die Formel: $C_{18}H_{12}N_2O_3$.

I. 0,1509 g lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3924 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

---

[1]) Heinrich Müller, Dissertation, München 1909, S. 5 u. ff.

[2]) Bauer, Dissertation, S. 35.

II. 0,1483 g gaben ebenso verbrannt 0,3866 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
III. 0,1769 g gaben unter gleichen Bedingungen 0,4634 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
IV. 0,1141 g gaben 10 ccm feuchten N bei 21° und 715 mm.
V. 0,1880 g gaben 16,9 ccm feuchten N bei 24° und 712 mm.

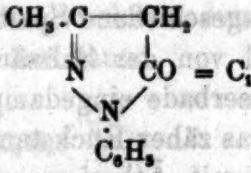
Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_3$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	V.
C = 71,05	70,93	71,08	71,04	—	— %
H = 3,94	4,18	4,29	4,04	—	— „
N = 9,21	—	—	—	9,37	9,42 „ .

Zu derselben Formel führen die Ergebnisse von Analysen, die Herr Prof. Dennstedt die Güte hatte, nach seinem Verfahren im Hamburger Staatslaboratorium ausführen zu lassen.

I. 0,1960 g gaben 0,5108 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
II. 0,1191 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.
III. 0,1615 g gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.
IV. 0,1594 g gaben 0,4133 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.
V. 0,1748 g gaben 0,4539 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
VI. 0,1821 g gaben 15,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	71,07	71,08	71,08	70,72	70,82	— %[1]
H =	4,26	4,20	3,96	4,10	3,90	— „
N =	—	—	—	—	—	9,67 „ .

Vergleicht man die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_3$ des Spaltproduktes mit der Formel $C_{28}H_{22}N_4O_4$ des roten Körpers, so ergibt sich als Differenz $C_{10}H_{10}N_2O$; dies ist aber die empirische Formel des Phenylmethylpyrazolons:

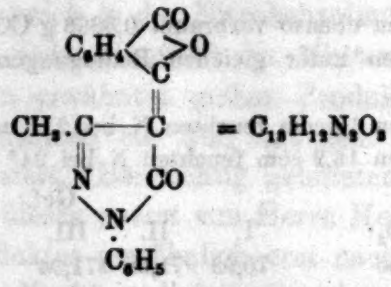


$= C_{10}H_{10}N_2O$.

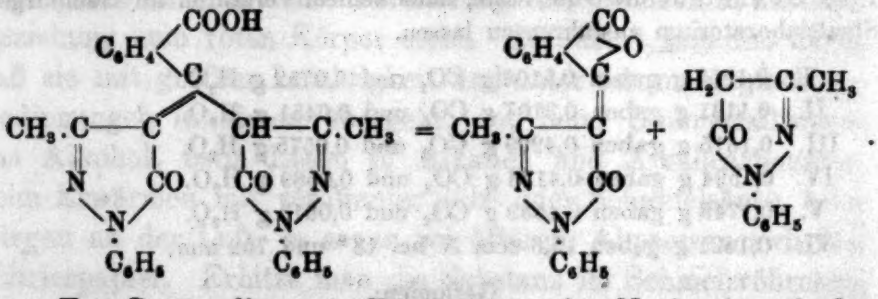
Unter Berücksichtigung der Alkaliunlöslichkeit und Farbigkeit des Spaltproduktes ergab sich hieraus der Gedanke, daß demselben die Konstitution:

---

[1]) Vgl. Bauer, Dissertation, S. 36.



zukomme. Es wäre dann ein Phthalidderivat des Phenylmethylpyrazolons, dessen Bildung aus dem roten Körper im Sinne der folgenden Gleichung aufgefaßt werden könnte:



Zur Stütze dieser Auffassung war der Nachweis erforderlich, daß die Spaltung des roten Körpers beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln tatsächlich unter Bildung von Phenylmethylpyrazolon zustande kommt. Diesen Nachweis führte Bauer[1]) in folgender Weise:

5 g des roten Körpers wurden in Nitrobenzol gelöst, die Lösung 2 Minuten lang im Kochen erhalten und dann langsam unter Rühren in sehr verdünnte heiße[2]) Salzsäure eingegossen. Nachdem das Rühren bis zum Erkalten der Flüssigkeit fortgesetzt war, wurde das ausgeschiedene Spaltprodukt abgesaugt, im Filtrat das Nitrobenzol von der Salzsäureschicht getrennt und letztere auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich gefärbter, etwas zäher Rückstand, der mit Alkohol aufgenommen und sodann mit Äther versetzt, weiße Nadeln vom Schmp. 96° lieferte. Durch Vergleich wurde dieses Produkt als salzsaures Phenylmethylpyrazolon identifiziert. Ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab bei Anwendung von

[1]) Dissertation, S. 37.

[2]) Das Erhitzen der Salzsäure dürfte überflüssig sein und wahrscheinlich dasselbe erreicht werden, wenn man die Nitrobenzollösung erkalten läßt und dann in Salzsäure einrührt.

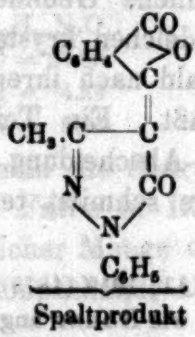
wiederum 5 g rotem Körper 1 g Spaltprodukt und 0,6 g salzsaures Phenylmethylpyrazolon. Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß die Spaltung des roten Körpers beim Erhitzen mit Nitrobenzol in der Weise verläuft, daß auf 1 Mol. des alkaliunlöslichen Spaltproduktes 1 Mol. Phenylmethylpyrazolon entsteht. Hinsichtlich der Konstitution des Spaltproduktes kommt man dann unter Berücksichtigung seiner Eigenschaften zur obigen Auffassung.

Eine sehr wertvolle Ergänzung findet die Spaltung des roten Körpers in Phenylmethylpyrazolon und die Verbindung vom Schmp. 215°—216° darin, daß es Bauer[1]) gelang, aus beiden Produkten durch einfaches Zusammenschmelzen den roten Körper wieder aufzubauen:

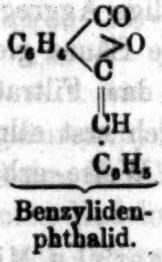
1 g des Spaltproduktes und 0,6 g Phenylmethylpyrazolon wurden bei der Temperatur des siedenden Cumols zusammengeschmolzen. Es entstand eine rote Schmelze, deren Lösung in Soda auf Zusatz von Säure einen orangegelben Niederschlag gab. Durch Umkrystallisieren wurden daraus die charakteristischen Krystalle des roten Körpers erhalten (Schmp. 208°). Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,5 g, war also nahezu quantitativ.

Verhalten des alkaliunlöslichen Spaltproduktes beim Kochen mit Alkalien.

Gemäß der im vorigen Kapitel für das alkaliunlösliche Spaltprodukt des roten Körpers abgeleiteten Konstitution ist dasselbe ein Lacton, welches dem Benzylidenphthalid an die Seite gestellt werden kann:



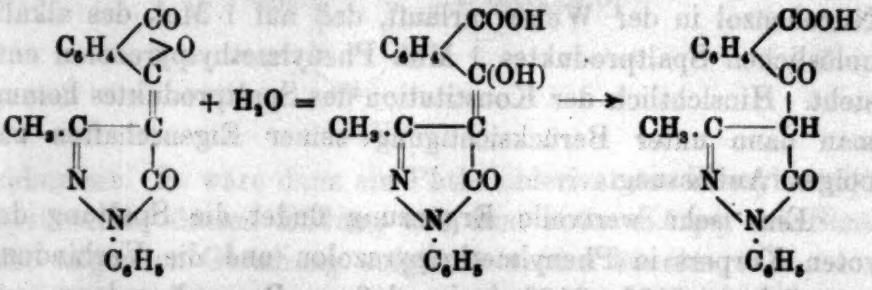
Spaltprodukt



Benzylidenphthalid.

[1]) Dissertation, S. 37.

Man hat daher zu erwarten, daß es in Analogie zum Benzylidenphthalid[1]) durch Alkalien im Sinne des folgenden Schemas zu einer Ketonsäure aufgespalten wird:



Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen wird das Spaltprodukt von Kali- oder Natronlauge bei kurzer Dauer der Einwirkung nicht angegriffen. Kocht man aber und ist die Lauge genügend konzentriert (eine solche von 10 % ist dazu völlig ausreichend), so findet die erwartete Aufspaltung statt. Es lösen sich dann die roten Nädelchen des Spaltproduktes bis auf kleine Reste derber entwickelter Formen binnen einigen Minuten auf[2]) und es entsteht eine je nach der Konzentration hell weingelbe bis rötlichgelbe Lösung. Wird eine solche Lösung, nachdem sie verdünnt und filtriert worden ist, angesäuert, so fällt ein reichlicher, gelbstichiger, flockiger Niederschlag aus, der durch Alkalien wieder mit gelber Farbe gelöst wird. In diesem Niederschlag liegt die zum Spaltprodukt gehörige Säure vor. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Frisch gefällt ist die Säure amorph. Läßt man sie aber mit ihrer Mutterlauge stehen, so wird sie krystallinisch und bildet dann krümelige, aus haarfeinen, gekrümmten Nädelchen zusammengesetzte Wärzchen. Ähnliche Gebilde oder auch größere kugelige Aggregate von Nädelchen krystallisieren aus, wenn man die Säure gleich oder bald nach ihrer Fällung abfiltriert und das Filtrat stehen läßt. Ein Teil der Säure kommt nämlich erst allmählich zur Abscheidung. Die in der angegebenen Weise erhaltene Säure schmilzt teilweise schon

---

[1]) Vgl. Gabriel u. Michael, Ber. 11, 1019 (1878).

[2]) Ein Mißfarbigwerden der Nadeln, wie Bauer angibt (vgl. Dissertation S. 39), findet nicht statt, wenigstens nicht, wenn das Spaltprodukt rein ist.

zwischen 80°—85° zusammen, wird dann wieder fester und kommt, nachdem zwischen 120°—125° eine leichte Entwickelung von Dampfbläschen stattgefunden hat, gegen 133° bis wechselnd gegen 138° unter Rotfärbung zum zweitenmal zum Schmelzen. Erhitzt man sie vor der Schmelzpunktsbestimmung längere Zeit auf dem Wasserbade[1]), so bleibt sie bis gegen 130° vollkommen unverändert. Von da ab beginnt sie allmählich zusammenzugehen und rot zu werden und schmilzt dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens wechselnd zwischen 141°—150°.

In Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig ist die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, schwerer, auch beim Erhitzen, in Benzol, sehr schwer bzw. praktisch unlöslich in Ligroin und Wasser.

Um sie umzukrystallisieren, löst man sie am besten in Aceton und gibt dann so viel Wasser zu, daß beim Erhitzen zum Sieden eben noch klare Lösung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sie sich dann in glänzenden, in größeren Mengen etwas gelbstichig erscheinenden Flittern und Blättchen ab, deren Schmelzpunkt wiederum sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist und nach Belieben zwischen etwa 145° bis über 160° gefunden werden kann. Von einem aus Aceton in der angegebenen Weise umkystallisierten Präparat hat Bauer Elementaranalysen gemacht.

I. 0,1881 g gaben beim Verbrennen mit Bleichromat 0,4614 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

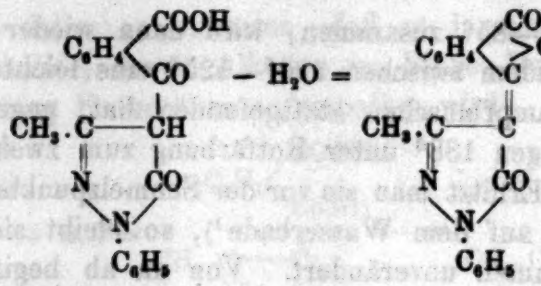
II. 0,2082 g gaben unter gleichen Bedingungen 0,5113 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

III. 0,1630 g gaben 13,5 ccm feuchten N bei 19° und 711 mm.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$:	Gef.: I.	II.	III.
C = 67,08	66,89	66,97	— %
H = 4,34	4,51	4,63	— „
N = 8,69	—	—	8,89 „ .

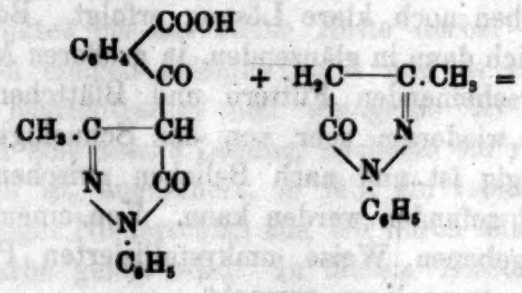
Erhitzt man die Säure mit Essigsäureanhydrid, so geht sie mit roter Farbe in Lösung und beim Erkalten scheiden sich in reichlicher Menge die feinen roten Nadeln des Phenylmethylpyrazolonphthalids ab, das also auf diesem Wege nach dem Schema:

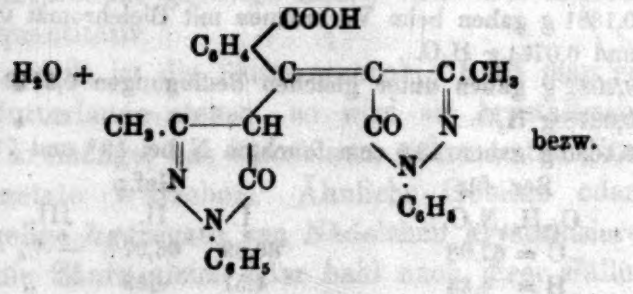
[1]) Bei vorsichtigem Erhitzen findet dabei keine Schmelzung statt.



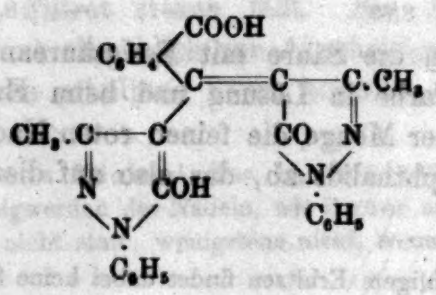
zurückgebildet wird.

Sehr bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß durch Zusammenschmelzen der Säure mit der äquimolekularen Menge Phenylmethylpyrazolon bei einer Temperatur von etwa 150° in glatter Weise der rote Körper vom Schmp. 208° erhalten wird. Unter der Annahme der früher für diesen Körper abgeleiteten Konstitution läßt sich diese Bildungsweise durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

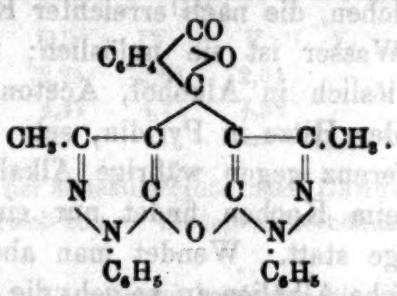




bezw.



Anhydrisierung des roten Körpers zu einer Verbindung von der wahrscheinlichen Konstitution:



Die in Rede stehende Verbindung wurde erstmals von Bauer[1]) bei einem Versuch erhalten, durch Behandlung des roten Körpers mit PCl_5 das Säurechlorid desselben darzustellen.

In der Folge begegnete dann Bauer[2]) der Verbindung bei Versuchen, den roten Körper zu acetylieren und zu benzoylieren.

Weiter wurde gefunden, daß sehr kleine Mengen der Verbindung in den Mutterlaugen vorhanden sind, die erhalten werden, wenn man roten, aus dem gelben Vorprodukt erhaltenen Körper umkrystallisiert (vgl. S. 121). In Spuren findet die Bildung der Verbindung also offenbar auch beim Verschmelzen von Phenylmethylpyrazolon mit Phthalsäureanhydrid statt.

Am leichtesten und glattesten entsteht die Verbindung, wenn roter Körper mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird. Wendet man hierbei eine ausreichende Menge Anhydrid an, so entsteht eine hell weingelbe Lösung, aus welcher das Reaktionsprodukt abgeschieden wird, indem man die Flüssigkeit unter Rühren in das mehrfache Volumen Wasser eintropfen läßt. In dem Maße, wie hierbei das Essigsäureanhydrid zersetzt wird, fällt das Reaktionsprodukt als gelbstichiger krümeliger Niderschlag aus. Da es in Alkalien unlöslich ist, so läßt sich etwa unverändert gebliebener roter Körper leicht entfernen, indem man den Niederschlag so lange mit verdünnter Natronlauge auswäscht, als sich dieselbe noch gelb färbt. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus 25 g rotem Körper wurden 23—24 g Rohprodukt erhalten.

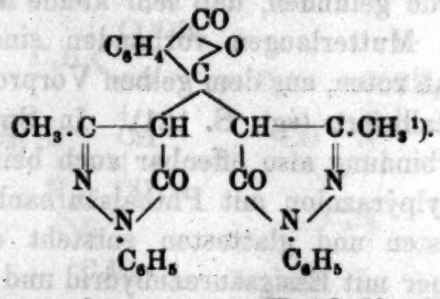
---

[1]) Dissertation, S. 25.

[2]) Bauer, Dissertation, S. 26 u. ff.

Die Verbindung, die neueren Beobachtungen zufolge besonders vorteilhaft aus Pyridin umkrystallisiert werden kann, bildet feine Nädelchen, die nach erreichter Konstanz bei 261° schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich; fast unlöslich in Ligroin; schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther, leicht in der Hitze in Pyridin, sehr leicht in Chloroform. Die Indifferenz gegen wäßrige Alkalien wurde schon erwähnt; auch beim Kochen findet nur eine geringe Gelbfärbung der Lauge statt. Wendet man aber statt wäßriger Alkalien alkoholische Alkalien an, so geht die Substanz namentlich beim Kochen rasch mit tief orangeroter Farbe in Lösung und Säuren fällen nun aus einer solchen Lösung wieder den roten Körper.

Die Konstitution der Verbindung wurde anfänglich auf Grund unzulänglicher Analysen und theoretischer Erwägungen im Sinne der folgenden Formel aufgefaßt:



Neuere Untersuchungen von H. Müller[2]) haben indessen ergeben, daß diese Auffassung nicht richtig ist. Es besitzt nämlich die Substanz nicht die atomistische Zusammensetzung des roten Körpers, sondern ist um die Bestandteile von 1 Mol. H_2O ärmer.

I. 0,1809 g gaben 0,4859 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
II. 0,2002 g gaben 0,5322 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
III. 0,2530 g gaben 0,6701 g CO_2 und 0,0028 g H_2O.
IV. 0,1136 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
V. 0,1789 g gaben 0,4740 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
VI. 0,2890 g gaben 33,1 ccm feuchten N bei 19,1° und 719 mm.
VII. 0,1028 g gaben 11,8 ccm feuchten N bei 19,5° und 718 mm.
VIII. 0,1202 g gaben 13,9 ccm feuchten N bei 19,5° und 716 mm.

---

[1]) Vgl. Bauer, Dissertation, S. 29 u. ff.

[2]) Heinrich Müller, Dissertation, München 1909, S. 2—3 und 13 u. ff.

Ber. für $C_{28}H_{20}N_4O_3$:

C = 73,04 H = 4,35 N = 12,17 %.

Gef.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C =	72,7	72,5	72,25	72,86	72,64	—	—	—	%
H =	4,07	4,07	4,47	4,77	4,58	—	—	—	„
N =	—	—	—	—	—	12,45	12,42	12,47	„ .

Bestimmungen der Molekulargröße nach Landsberger mit Benzol als Lösungsmittel (molekulare Siedepunktserhöhung = 26,7) ergaben folgende Resultate.

I. 0,4868 g in 20,33 g Benzol bewirkten eine Siedepunktserhöhung $\triangle = 0{,}16$.

II. 1,2240 g in 21,91 g Benzol ergaben $\triangle = 0{,}33$.

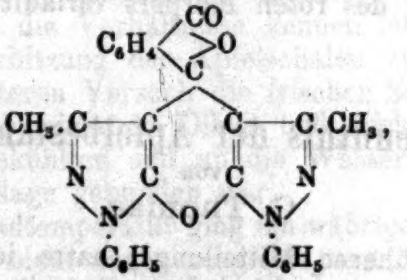
III. 1,7403 g in 24,19 g Benzol ergaben $\triangle = 0{,}415$.

IV. 0,9378 g in 19,26 g Benzol ergaben $\triangle = 0{,}31$.

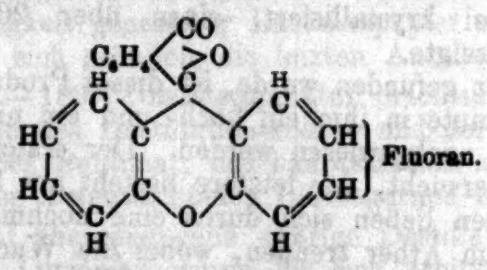
Ber. für $C_{28}H_{20}N_4O_3$: Mol.-Gew. = 460.

Gef.:	I.	II.	III.	IV.
M. =	399	452	462,8	419,4.

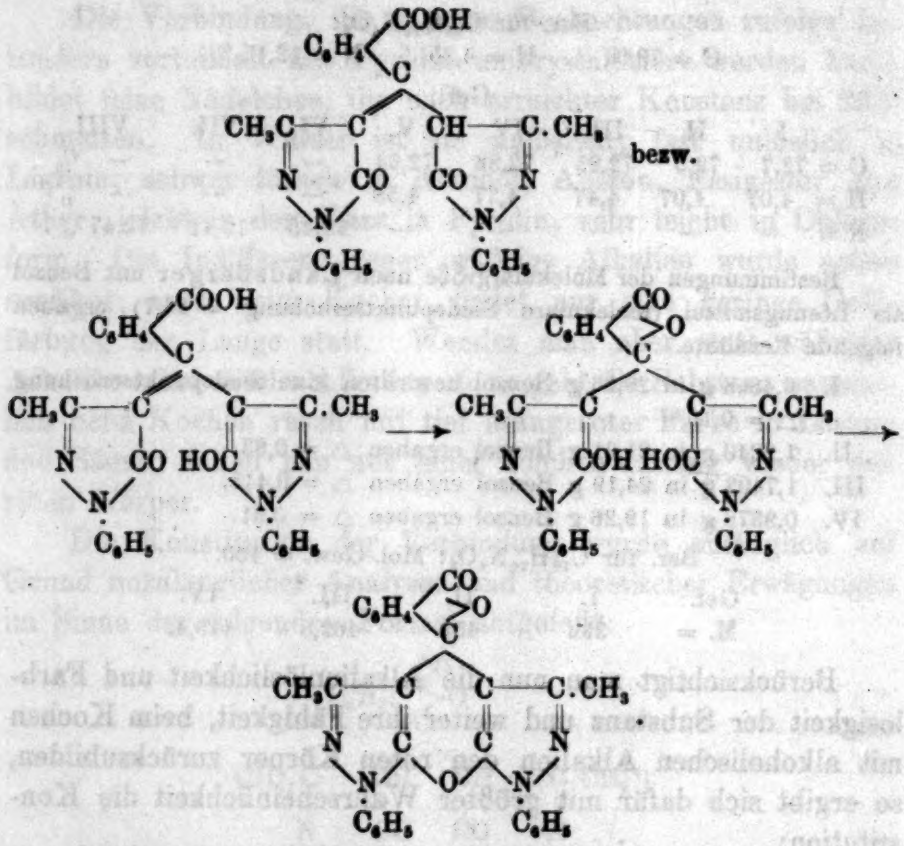
Berücksichtigt man nun die Alkaliunlöslichkeit und Farblosigkeit der Substanz und weiter ihre Fähigkeit, beim Kochen mit alkoholischen Alkalien den roten Körper zurückzubilden, so ergibt sich dafür mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution:



womit die Substanz dem Fluoran an die Seite treten würde



Die Bildung der Substanz wäre dann zu denken im Sinne des Schemas:



Die Rückbildung des roten Körpers verläuft umgekehrt.

Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile;

von

C. Thomae.

In einer früheren Mitteilung[1]) hatte ich berichtet, daß beim Ausäthern von Äpfelschalen, die mit verdünnter Sodalösung benetzt waren, ein Produkt erhalten wurde, das, aus heißem Alkohol krystallisiert, einen über 200° liegenden Schmelzpunkt zeigte.

Wie später gefunden wurde, ist dieses Produkt nicht einheitlich; es konnte in ihm ein hoch- und ein niedrig schmelzender Körper nachgewiesen werden. Der erstere Körper ist noch nicht untersucht, der letztere besteht aus Schalenwachs. Beide Substanzen ließen sich durch eine nochmalige Behandlung mit kaltem Äther trennen, wobei die Wachssubstanz in Lösung ging und der hochschmelzende Körper zurückblieb.

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 247—248.

Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein Rückstand, der aus abs. Alkohol in Nadeln krystallisierte und im reinen Zustand bei 68,5° schmolz.

Die alkoholische Lösung des Äpfelwachses erstarrte, wenn sie genügend konzentriert war, beim Abkühlen zu einer festen Masse, so daß das Gefäß ohne Ausfließen des Lösungsmittels umgekehrt werden konnte. Das Produkt ließ sich in Tafeln ausgießen und hatte ähnliche Eigenschaften wie Bienenwachs.

Bei einem anderen Versuch wurden frische Äpfelschalen ohne Zusatz von Sodalösung zwei Tage lang mit Äther bei Zimmertemperatur ausgezogen.

Die Ätherlösung wurde nach dem Filtrieren eingeengt und eine sich hierbei bildende krystallinische Ausscheidung durch Filtration entfernt. Die restierende Flüssigkeit wurde in einen Fraktionskolben gegeben und im Vakuum mit freier Flamme vorsichtig erhitzt.

Nachdem der noch vorhandene Äther entfernt war, sublimierte in Form eines leichten Staubes eine bei Handwärme schmelzende und angenehm nach Äpfeln riechende krystallinische Substanz.

Bei höherer Temperatur ging ein dickes, gelbliches Öl über, das sofort zu einer Masse mit krystallinischem Gefüge erstarrte.

Bei diesem Versuch war die Gegenwart von Wasser bis auf die geringe Menge, die vom Äther aus den frischen Schalen aufgenommen wurde, einer denkbaren Empfindlichkeit des Riechstoffes wegen ausgeschlossen worden.

Da ich auch die Verhältnisse kennen lernen wollte, die bei der Vakuumerhitzung der Äpfelschalen eintreten, so gab ich bei einem weiteren Versuch die frischen Schalen ohne Zusatz von Wasser in einen im Ölbad befindlichen Kolben, der mit einer wassergekühlten und an die Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Vorlage gebunden war.

Bei 150° Ölbadtemperatur ging ein wäßriges Destillat über, das farblos war, nicht sauer reagierte und aufschwimmende Tröpfchen wohlriechenden Öles zeigte.

Mit steigender Temperatur des Bades nahm die übergehende Flüssigkeit gegenüber Lackmuspapier saure Reaktion an und färbte sich grünlich, die letzten Anteile gelblich.

Bei 170°—180° Ölbadtemperatur erschien ein sich vor die Wandungen des Destillationsrohres und der Vorlage festsetzendes weißes Sublimat, das hauptsächlich aus Wachs bestand und einen ausgezeichneten Blütengeruch besaß.

Das zuerst übergegangene wäßrige Destillat mit den aufschwimmenden Öltropfen wurde für sich erhitzt und eine geringe Menge Flüssigkeit hiervon abdestilliert, wobei das Öl leicht überging. Das Wachssublimat wurde von der mit ihm

zusammen erhaltenen wäßrigen Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in einem Kolben mit Wasser erhitzt.

Hierbei wurde, wie vorher, ein Destillat mit Öltropfen erhalten. Beide Öle erhärteten nach dreitägiger Berührung mit den wäßrigen Flüssigkeiten — ob diese auf sie einwirken, ist noch zu entscheiden. Mit einander vereinigt, lieferten sie bei der Vakuumdestillation eine geringe Menge eines nach eintägigem Stehen verdickenden Öles, während ein krystallinischer, aus Alkohol krystallisierender Rückstand zurückblieb.

Bemerkt sei noch, daß die Öle bei ihrer Destillation mit Wasser oft von einer auf dem Destillat schwimmenden krystallinischen Haut begleitet waren.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Schalen wurden, abgesehen von dem Fehlen des Wachssublimates — auch bei der Vakuumdestillation des Fruchtfleisches der Äpfel angetroffen; so zeigte sich auch hier — bei den höheren Destillationsanteilen — eine aufschwimmende krystallinische Haut.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Zur Kenntnis der Pflanzenfette;

von

C. Thomae.

Durch Erhitzen von fett-, bzw. wachshaltigen Pflanzenteilen im Vakuum läßt sich deren Fett, bzw. Wachs gewinnen. Dieses Verfahren hat vor der Extraktion mit Lösungsmitteln, wobei noch andere Stoffe mit gelöst werden, den Vorzug, daß die Pflanzenfette schon als Rohprodukte in einem höheren Reinheitsgrad erhalten werden.

Die Vakuumdestillationen habe ich seither im Olbad ausgeführt, dessen Temperatur nach Erfordernis auf 250° oder 300° gebracht wurde. Das Vakuum betrug gewöhnlich 15—20 mm.

Auf diese Weise habe ich — zum Teil in Begleitung von ätherischem Öl — fettartige Substanzen erhalten bei den Äpfelschalen[1]), den Trauben-, Pfirsich-, Kartoffel-, Zitronen- und Gurkenschalen, der Hefe, den Rosenblüten und den Fruchthäuten der Apfelsine.

Bei den Zitronenschalen wurde zuerst das ätherische Öl im Vakuum entfernt, worauf das Wachs zurückblieb.

Es wurde zum Teil ein weiches Fett, zum Teil ein hartes, in Nadeln aus Alkohol krystallisierendes Wachs erhalten.

Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Gießen, Dezember 1912.

[1]) Siehe die vorhergehende Mitteilung.

Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie

von

C. Graebe.

Im Jahre 1811 hat Amedeo Avogadro seine berühmte Hypothese aufgestellt, und trotzdem auch Ampère drei Jahre später zu derselben Hypothese gelangte, wurde sie von den Chemikern anfangs kaum beachtet und dann während einer Reihe von Jahren als den Tatsachen nicht entsprechend abgelehnt. Länger als ein halbes Jahrhundert hat es gedauert, bis sie allgemein zur Geltung gelangte. Für die Geschichte der Chemie ist es gewiß von Interesse, den Versuch zu machen, ein Bild von der Stellung zu entwerfen, welche im Laufe dieser Zeit die maßgebenden Forscher der Avogadroschen Hypothese gegenüber eingenommen haben, und zugleich jene Untersuchungen zu besprechen, welche es später bewirkten, daß sie als eine fundamentale chemische und physikalische Theorie anerkannt wurde.

Als Alexander von Humboldt im Jahre 1804 von seiner großen amerikanischen Reise zurückgekehrt war, machte er bei Berthollet, der auf seinem Landsitz in Arcueil bei Paris eine Elite junger Forscher um sich zu versammeln pflegte, die Bekanntschaft des damals 25jährigen Gay-Lussac, der schon durch verschiedene Arbeiten und vor allem durch die Entdeckung des nach ihm benannten Ausdehnungsgesetzes der Gase sich ausgezeichnet hatte. Humboldt, der den Wunsch hatte, seine frühere Arbeit über Luftanalyse zu verbessern, forderte den jungen Chemiker auf, mit ihm gemeinschaftlich zu ermitteln, welche Methode sich am besten zur Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft eignet. Um ein Urteil darüber zu erlangen, ob das Voltasche Eudiometer hierzu brauchbar sei, war es notwendig, genau festzustellen, in welchem Volumverhältnis sich Sauerstoff und Wasserstoff verbinden. Auf Grund einer mustergültigen Experimentaluntersuchung gelangten sie zu dem wichtigen Resultat, daß bei der Wasserbildung immer ein Volum Sauerstoff sich mit

zwei Volum Wasserstoff verbindet. Sie teilten ihre an wertvollen Beobachtungen reiche Arbeit am 21. Januar 1805 dem Institut in Paris mit. Als Gay-Lussac von der langen Reise, die er mit Humboldt nach der Schweiz und Italien ausgeführt hatte, und von seinem Aufenthalt in Berlin nach Paris zurückgekehrt war, unternahm er es, im Anschluß an die frühere Untersuchung, festzustellen, unter welchen Volumverhältnissen eine Reihe anderer Gase in Reaktion mit einander treten, und gelangte auf Grund experimenteller Versuche zu seinem berühmten Volumgesetz, welches für die Entwicklung der Chemie von so überaus hervorragender Bedeutung wurde. Er hat dasselbe am 31. Dezember 1808 in der Société philomatique in Paris mitgeteilt und dann in den Memoiren der Société d'Arcueil[1]) veröffentlicht. Das Ergebnis seiner Untersuchung hat er in folgenden beiden Sätzen zusammengefaßt:

„J'ai fait voir dans ce Mémoire que les combinaisons des substances gazeuses, les unes avec les autres, se font toujours dans les rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est 1 ou 2 ou au plus 3. — Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant, out aussi des rapports simples avec le volume de l'un deux."

Wie alle seine Untersuchungen zeigt auch diese, daß Gay-Lussac nicht nur zu den hervorragendsten und vielseitigsten Experimentatoren gehörte, sondern daß er es auch mit klarem Blick verstand, aus den Beobachtungen wichtige Gesetze herzuleiten. Die mehr hypothetischen Probleme der Naturforschung hat er dagegen in seinen Schriften nicht besprochen. So hat er auch die Frage, ob durch eine bestimmte Anschauung über die Natur der Materie das von ihm aufgefundene Volumgesetz sich erklären läßt, nicht aufgeworfen. Auf diese Frage hat dann ein Forscher ganz anderer Begabung, dessen phantasiereicher Geist sich gerne mit theoretischen Betrachtungen beschäftigte, eine Antwort gegeben.

Im Jahre 1811 hat Amedeo Avogadro im Journal de physique par Delamétherie[2]) seine geistreiche Abhandlung:

---

[1]) Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, t. II, p. 206–234 (1809); Ostwalds Klassiker Nr. 42.

[2]) Tome 73, p. 58–76; Ostwalds Klassiker Nr. 8.

Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons, veröffentlicht.

Avogadro beginnt seine Abhandlung mit dem Hinweis auf die von Gay-Lussac erhaltenen Resultate und zieht aus derselben die Schlußfolgerung:

„Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard et qui parait même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes."

Er weist dann darauf hin, daß auf Grund dieser Hypothese sich die Molekulargewichte bestimmen lassen.

„En partant de cette hypothèse on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux."

In dem zweiten Kapitel seiner Abhandlung zeigt er, daß gewisse Bedenken, welche sich seiner Hypothese entgegen zu stellen scheinen, sich durch die Annahme beseitigen lassen, daß die Moleküle der einfachen Körper zusammengesetzt sind. Er entwickelt ausführlich an dem Beispiel der Wasserbildung aus den Elementen, daß sich dabei die konstituierenden Moleküle des Sauerstoffs in zwei Teile spalten müssen und fügt hinzu:

„La molécule intégrante de l'eau sera composée d'une demi-molécule d'oxygène avec une molécule, ou, ce qui est la même chose, deux demi-molécules d'hydrogène."

So kommt er zur Schlußfolgerung:

„que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction."

Unter *molécules constituantes* und *molécules intégrantes* versteht Avogadro die kleinsten Teilchen der Materie, die wir jetzt als Moleküle bezeichnen, doch macht er zwischen beiden Benennungen einen gewissen Unterschied. Das Beiwort *constituante* benutzt er für die Moleküle der Elemente und

intégrante in erster Linie für die Moleküle der Verbindungen, aber auch für alle Substanzen in ihrer Gesamtheit, und in seinen späteren Veröffentlichungen für die Moleküle der Elemente. Eine Definition dieser Bezeichnungen hat er nicht gegeben, und dies wohl deshalb nicht getan, da sie sich an diejenigen, die damals in den französischen Werken gebräuchlich waren, anlehnen, wie dies aus den weiter unten zitierten Sätzen aus den Werken von Fourcroy und Thénard hervorgeht, wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß diese keine zweierlei kleinste Teilchen für die einfachen Körper angenommen haben. Das, was wir Atome nennen, bezeichnet Avogadro als *molécules élémentaires*. Meist läßt er aber die Beiwörter ganz fort, was an vielen Stellen das Verständnis sehr erschwert. Das Wort Atom kommt in seinen Abhandlungen aus den Jahren 1811 und 1814 nicht vor.

Mehr wie die Annahme, daß in dem gleichen Volum aller Gase eine gleiche Anzahl Moleküle anzunehmen ist, darf man die Erkenntnis, daß die konstituierenden Moleküle der einfachen Körper aus mehreren elementaren Molekülen zusammengesetzt und weiter teilbar sind, als das größte wissenschaftliche Verdienst von Avogadro ansehen. Diese Erkenntnis war ebenso neu wie genial. Denn die Frage, ob in gleichem Volum aller Gase die gleiche Anzahl kleinster Teilchen vorhanden ist, hatte schon Dalton aufgeworfen, jedoch bestimmt mit nein beantwortet.[1]) In Übereinstimmung mit Avogadro selbst, der seine Hypothese als die nächstliegende bezeichnete, hat auch später Cannizzaro in seiner Abhandlung aus dem Jahre 1858 gesagt: „daß aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase und dem Gay-Lussacschen

[1]) In dem 1895 erschienenen Werk: *John Dalton and the rise of modern chemistry by Sir Henry E. Roscoe*, ist als Beweis hierfür folgende Stelle aus den handschriftlichen Notizen Daltons von 1807 gehaltenen Vorträgen mitgeteilt (Seite 159): Query, are there the same number of particles of any elastic fluid in a given volume and under a given pressure? No. Daher ist auch die Ansicht von Heinrich Debus in der Brochüre „Über einige Fundamental-Sätze der Chemie (Cassel 1894)," daß zuerst Dalton das Gesetz der gleichen Gasräume hypothetisch aufgestellt habe, nicht richtig. Auch hat, mit Recht, sein Vorschlag, dasselbe als Hypothese von Dalton und Avogadro zu bezeichnen, keine Zustimmung gefunden.

Volumgesetz jene Hypothese fast von selbst entsprungen ist." Aber ohne die Annahme, daß die Moleküle der Elemente teilbar sind, war es nicht möglich, sie mit den Tatsachen in Einklang zu bringen. Diese Annahme bildet also einen wichtigen und untrennbaren Teil von Avogadros Hypothese. Daß damals die große Bedeutung derselben nicht erkannt und gewürdigt wurde, ist wohl die wesentlichste Ursache, daß auch das Grundprinzip der Molekulartheorie erst in so viel späterer Zeit zur Geltung gelangte.

Zu Anfang des vorigen Jahrhunderts wurde allgemein sowohl vor Aufstellung der Daltonschen Atomtheorie, wie nachher angenommen, es gäbe nur eine Art kleinster Teilchen in den einfachen Körpern, daß also, nach unserer Bezeichnungsweise, bei diesen Molekül und Atom identisch sind. Fourcroy hat im Jahre 1801 in dem ersten Band seines großen Werks, *Système des connaissances chimiques*, auf Seite 65 sich in folgender Weise ausgesprochen:

„Comme toutes les molécules liées ou rapprochées par la force d'agrégation dans un agrégé sont de la même nature chimique, on les a désignées par le nom de molécules intégrantes, pour les distinguer des molécules constituantes qui appartiennent à celles des principes dont est formé un composé et qu'on sépare dans l'analyse. Dans les corps indécomposés, en les considérant comme simples, on peut regarder les molécules intégrantes comme étant de même nature que les molécules constituantes."

Auch stand die Ansicht, daß die kleinsten Teilchen desselben Elements sich untereinander verbinden können, mit den damaligen Lehren der chemischen Verwandtschaft in Widerspruch. Fourcroy sagt in demselben Band, Seite 69:

„La première loi de l'attraction c'est qu'elle n'a lieu qu'entre des corps de nature différente ou entre les molécules dissimilaires."

Dieselbe Ansicht finden wir auch in dem *Traité de chimie élémentaire, théorique et practique* von Thénard:

„Les molécules constituantes se combinent une à une ou deux à une etc. enfin toujours en petit nombre pour constituer les molécules intégrantes. Les corps simples n'en contiennent, au contraire, qu'une sorte; car les molécules constituantes et intégrantes sont nécessairement les mêmes dans les corps simples." [1])

[1]) Vol. 1, S. 3 (1813).

Bei Thénard entsprechen also wie bei Avogadro die *molécules intégrantes* unseren Molekülen, die *molécules constituantes* aber den Atomen der Elemente.

Avogadro hat im weiteren Verlauf seiner Abhandlung die Betrachtungen über die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff auf andere Gase ausgedehnt.

„En parcourant les différents corps gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composants, qui s'adjoint une ou plusieurs fois son volume de l'autre: on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniac est, comme on le sait, double de celui de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxyde d'azote[1]) est égal à l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxygène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, a un volume égal à la somme des deux gaz composants, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux. Ainsi dans tous les cas, il doit y avoir partage des molécules en deux; mais il est possible que dans d'autres cas le partage se fasse en quatre, en huit etc."

In dem dritten und vierten Teil der Publikation vergleicht Avogadro die auf Grund seiner Hypothese berechneten Molekulargewichte mit den Atomgewichten von Dalton.

„M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molècules dans les combinaisons, a taché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée."

Hier hat Avogadro den Punkt richtig berührt, in dem seine Ansichten von denen Daltons sich unterscheiden, aber die Lektüre seiner Darlegungen dadurch erschwert, daß er den Ausdruck *weight of atoms* durch *masses des molécules* übersetzte, obwohl in den Fällen, wo es sich um Elemente handelt, Dalton mit Atom die durchaus unteilbaren kleinsten Teilchen im Auge hat, Avogadro aber unter *molécules* ohne Beiwort fast immer die *molécules intégrantes* oder *constituantes* versteht, also seine *masses des molécules* doch nicht direkt mit Daltons *weights of atoms* vergleichbar sind. Hierbei ist dann noch zu berücksichtigen, daß Avogadro das Molekulargewicht des

[1]) *Oxyde d'azote* ist Stickoxydul und *gaz nitreux* Stickoxyd.

Wasserstoffs, welches aus zwei Atomen besteht, gleich 1 setzt, also denselben Wert annimmt, den Dalton für das Gewicht des unteilbaren Atoms desselben Elements seiner Tabelle zu Grunde gelegt hatte. Dies hat wohl schon damals das gegenseitige Verständnis erschwert. Aber auch Dalton[1]) hat eine gewisse Unbestimmtheit in die chemische Bezeichnungsweise dadurch eingeführt, daß er das Wort Atom, wenn auch in der Form von *compound atom*, für die Verbindungen benutzte. Da nun auch hierbei das Beiwort später gewöhnlich weggelassen wurde, so hat dies zu Mißverständnissen geführt, namentlich als Dumas auch für die Moleküle der Elemente die Benennung Atom anwandte.

Um für die nicht gasförmigen Elemente die Molekulargröße bestimmen zu können, geht Avogadro von der Annahme aus, daß, wenn sie eine Verbindung eingehen, ihr Volum, gasförmig gedacht, sich durch Teilung der Moleküle verdoppelt; z. B. ein Volum des als Gas angenommenen Kohlenstoffs sich mit zwei Volum Sauerstoff unter Zweiteilung vereinigt. Er berechnet daher die Dichte des Kohlenstoffdampfes zu 0,832 und die Masse des Moleküls zu 11,36, das Wasserstoffmolekül als Einheit gesetzt.

In einer im Jahre 1814 erschienenen Fortsetzung obiger Abhandlung[2]) hat er noch schärfer betont, daß nur auf Grund seiner Hypothese es möglich ist, die Molekulargewichte richtig zu bestimmen:

„Il n'y a que les volumes des substances gazeuses ou supposées telles, et les poids qui leur répondent, qui nous présentent des unités fixes et naturelles. — Dans cette vue il faut chercher par les faits, ou en défaut, par des conjectures probables, les densités qu'ont ou qu'auraient les gaz

---

[1]) Folgender Gesichtspunkt hat Dalton veranlaßt, das Wort Atom zu bevorzugen: I have chosen the word atom to signify these ultimate particles in preference to particle, molecule or any other diminutive term, because I conceive it is much more expressive; it includes in itself the notion of indivisible, which the others terms do not. It may, perhaps be said that I extend the application of it too far when I speak of compound atoms. — I conceive there is no inconsistency in speaking of compound atoms, and that my meaning cannot be misunderstood (Roscoe: John Dalton, S. 136).

[2]) Mémoire sur les masses relatives des molécules des corps simples, Journal de physique 78, 131—156 (1814).

des différentes substances sous une pression et température commune, sous laquelle elles pussent rester à l'état gazeux, et leurs rapports en volume dans les combinaisons. C'est ce que j'avai déjà fait dans mon Essai pour les substances simples ou composées les plus connues; les expériences et analyses qui ont été publiées depuis par plusieurs physiciens et chimistes, et en particulier par M. M. Gay-Lussac, Davy et Berzelius etc. nous permettent maintenant d'étendre nos principes à d'autres substances, sur lesquelles il nous était resté des doutes, ou dont nous n'avions pas parlé."

In den Fällen, in denen Avogadro sich auf Gasdichten stützen konnte, hat er sie in konsequenter Weise benutzt. So ist er, infolge der von John Davy ermittelten Dichte des Fluorsiliciums, schon 1814 für die Kieselsäure zu einer Auffassung gelangt, welche der richtigen Formel entspricht. Er nimmt an, daß die Kieselsäure aus zwei Volumen Sauerstoff für ein Volum Siliciumgas, mit der gewöhnlichen Verdopplung des Volums bei binären Verbindungen, besteht.

Indem Avogadro aber seine Betrachtungen auch auf Körper übertragen hat, von denen keine Dichten im Gaszustand vorlagen, wie auf Metalle, fehlte die experimentelle Grundlage, was für die Annahme seiner Hypothese nicht förderlich sein konnte.

Lothar Meyer hat dies in seinem Buch: Moderne Theorien der Chemie (§ 10) bereits hervorgehoben:

„Es versuchte schon Avogadro die an gasförmigen Stoffen gewonnenen Resultate auf solche zu übertragen, über deren Dichtigkeit im Gaszustand keinerlei Beobachtungen vorlagen. Dadurch aber wurde eine Quelle großer Unsicherheit in die neue Theorie eingeführt, die deren Wert in den Augen der Chemiker, wie es scheint, mehr herabsetzte, als vielleicht ohne diese versuchten Erweiterungen geschehen wäre."

Avogadro hat selbst keine Versuche angestellt, um Beweise für seine Hypothese zu sammeln, dagegen hat er mit großem Interesse die experimentellen Ergebnisse chemischer Forschung verfolgt und sie mit Fleiß und Verständnis zum weiteren Ausbau seiner theoretischen Ansichten benutzt. Im Jahre 1821 hat er eine umfangreiche Abhandlung[1]) in den Memoiren der Turiner Akademie:

Nouvelles Considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons et sur la détermination des masses des molécules des corps,

[1]) Mem. della R. Accad. de Torino 26, pag. 1—162.

publiziert, und zwar wie die früheren in französischer Sprache. Mit Bezugnahme auf die beiden älteren Veröffentlichungen, bespricht er eingehend, inwiefern seine Ansichten mit den neueren Arbeiten übereinstimmen und welche Ergänzungen oder Änderungen nötig sind. Hierbei hat er in ersterer Linie die großartig durchgeführten Untersuchungen von Berzelius in Betracht gezogen, deren Bedeutung er volle Gerechtigkeit widerfahren läßt.

In dem ausführlichen theoretischen Teil legt Avogadro wie in den früheren Abhandlungen großen Wert auf die Regel, daß mit wenig Ausnahmen bei binären Verbindungen das Volum im Gaszustand das doppelte desjenigen Bestandteils ist, der nur mit einem Volum in dieselbe eintritt. Mit dem weiteren Ausbau unserer Kenntnisse sind aber immer mehr Ausnahmen von dieser Regel, welche Avogadro als *loi générale* bezeichnete, gefunden worden; so hat Karl Than an der Hand einer Reihe von Beispielen darauf hingewiesen, daß sie nicht als gültig angesehen werden kann.[1])

In dem Jahre 1821 hat Avogadro noch eine zweite umfangreiche Abhandlung veröffentlicht:

Mémoire sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées.[2])

Auf diesem Gebiet waren freilich die analytischen Daten noch zum Teil recht unsicher, auch beschränkten sich die experimentell ermittelten Dampfdichten auf wenig Fälle. Eingehend ist die wichtige Frage nach der Molekulargröße von Alkohol und Äther besprochen. Gay-Lussac hatte 1815 auf Grund der von ihm bestimmten Dampfdichten die Ansicht aufgestellt, daß man den Alkohol als eine Verbindung von ein Volum ölbildendem Gas und ein Volum Wasserdampf, den Äther als aus zwei Volum ölbildendem Gas und ein Volum Wasserdampf zusammengesetzt ansehen kann, was also nach unserer Schreibweise den Bruttoformeln C_2H_6O und $C_4H_{10}O$ entspricht. Dieselben ergeben sich auch aus der Art und Weise, wie Avogadro 1821 die Zusammensetzung auffaßt. In Bezug auf Alkohol sagt er:

---

[1]) Ann. Chem. 131, 144 (1864).

[2]) Mém. della R. Accad. di Torino 26, p. 440—506.

„Cette composition réduite à ses premiers éléments revient selon notre évaluation de la densité du gas de carbone à un volume de vapeur de carbone, 3 volumes d'hydrogène et ½ volumes d'oxygène ou autrement à un volume d'oxygène, 2 de carbone et 6 d'hydrogène; et le volume du composé, à l'état de vapeur, est égal à celui de la vapeur de carbone ou double de celui de l'oxygène qui est l'élément qui entre pour un seul volume, en sorte que le redoublement a lieu ici, selon la règle ordinaire des combinaisons binaires."

Äther betrachtet er als aus 1 Volum Sauerstoff, 4 Vol. Kohlenstoffdampf und 10 Vol. Wasserstoff bestehend, und das Gasvolum desselben doppelt so groß wie das des Sauerstoffs. Wären diese Ansichten besser berücksichtigt worden, als die Frage nach der richtigen Formel beider Verbindungen im Vordergrund der theoretischen Diskussionen stand, so hätte diese vielleicht schon früher ihre Lösung gefunden. Die beiden großen Abhandlungen aus dem Jahre 1821 sind wohl überhaupt nicht zur Kenntnis der Chemiker gelangt. Einen Einfluß auf die Entwicklung der Chemie haben sie nicht ausgeübt. Erst Icilio Guareschi hat auf dieselben in seiner 1901 erschienenen Schrift, *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, von der eine deutsche Übersetzung in Kahlbaums Memoiren zur Geschichte der Chemie, Heft 7, (1903) veröffentlicht ist, aufmerksam gemacht.

Es ist zu bedauern, daß Avogadro, der so fest von der Richtigkeit seiner Hypothese überzeugt war und so klar deren Wichtigkeit für die Chemie erkannte, nicht einen Auszug jener beiden Abhandlungen in einer allgemein von den Chemikern gelesenen Zeitschrift publiziert hat. Derselbe wäre dann auch sicherlich von Berzelius, der in seinem Jahresbericht über die seit 1820 erschienenen Abhandlungen regelmäßig berichtete, besprochen worden, und hätte dies vielleicht die Chemiker dazu geführt, früher als es geschehen ist, den Wert der Avogadroschen Hypothese zu erkennen. Wenn man berücksichtigt, welche Schwierigkeiten Berzelius in den kriegerischen Zeiten zu überwinden hatte, um regelmäßig die Annales de chimie zu erhalten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß er Avogadros Abhandlung aus dem Jahre 1811 überhaupt nicht zu Gesicht bekam. Dadurch würde es sich auch erklären, daß er dieselbe weder in seinen Publikationen, noch in seinen biographischen Aufzeichnungen und Briefen erwähnt

hat. In Betreff der noch nicht veröffentlichten Schriften war Herr Professor Söderbaum so freundlich, mir folgendes zu schreiben:

„Ich kann Ihnen mitteilen, daß sich in der hiesigen, sehr umfangreichen Berzeliusschen Handschriften-Sammlung weder Briefe von Avogadro an Berzelius, noch solche von Berzelius an den genannten Forscher vorfinden. Ebenso wenig habe ich finden können, daß sich Berzelius in seinen noch nicht veröffentlichten Schriften aus jener Zeit irgendwo über Avogadros Hypothese ausgesprochen hat. So z. B. findet man über diesen Gegenstand kein einziges Wort in der sonst in bezug auf damalige theoretische Streitfragen sehr inhaltreichen Korrespondenz zwischen Berzelius und Davy, welche die Periode 1808 bis 1825 umfaßt und mit deren Herausgabe ich gerade beschäftigt bin."

Avogadro scheint es nicht versucht zu haben, durch brieflichen Verkehr, der damals noch in den meisten Fällen den persönlichen Gedankenaustausch ersetzen mußte, das Verständnis seiner Ansichten zu fördern. Hieran dürfte wohl Avogadros Bescheidenheit schuld sein, auf die Guareschi[1]) als eine der Urachen hinweist, daß der Name Avogadro so lange vergessen war. Dieser Charaktereigenschaft dürfte es wohl auch zuzuschreiben sein, daß dieser Forscher nach dem Erscheinen der die Molekulartheorie betreffenden Abhandlungen von Dumas und von Gaudin keine historische Berichtigung der Genesis seiner Hypothese veröffentlicht hat.

Drei Jahre nach dem Erscheinen von Avogadros erster Abhandlung über die Molekularhypothese war ein anderer hervorragender Forscher André Marie Ampère, dessen leicht beweglicher Geist sich ebenso gerne mit philosophischen Problemen wie mit mathematischen und naturwissenschaftlichen Fragen beschäftigte, zu derselben Hypothese gelangt. Er hat dieselbe unter dem Titel:

---

[1]) Guareschi hat hierauf sowohl in der oben erwähnten Schrift, wie in der ausführlichen Abhandlung: *Amedeo Avogadro e la sua Opera Scientifica* hingewiesen, welche den ersten Teil des schönen und großen Bandes: *Opere Scelte di Amedeo Avogadro publicato dalla R. Academia delle Scienze di Torino* (1911) bildet. In dieser als *Discorso storico-critico* bezeichneten Abhandlung hat er die in der älteren Schrift enthaltenen biographischen Angaben über Avogadro, sowie die Analyse von dessen Werken wesentlich erweitert und vervollständigt.

Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées,

veröffentlicht.[1]) In dieser Abhandlung gibt Ampère den Namen *molécule* dem, was wir Atom nennen und den Namen *particule* unserem Molekül. Im Jahre 1832 hat er diese Bezeichnungen geändert und die Worte Atom und Molekül genau so angewandt wie wir es tun.[2]) Bei seinen Betrachtungen ist er, wie es aus seiner Abhandlung hervorgeht, ebenso wie Avogadro ausschließlich von Gay-Lussacs Volumgesetz ausgegangen und nicht, wie später wiederholt angenommen wurde, von den allgemeinen Gasgesetzen:

„Monsieur le Comte, Vous savez que depuis longtemps l'importante déconverte de M. Gay-Lussac sur les proportions simples qu'on observe entre les volumes d'un gaz composé et ceux des gaz composants, m'a fait naître l'idée d'une théorie qui explique les faits découverts par cet habile chimiste et les faits analogues observés depuis."

Bei der weiteren Entwicklung seiner Ansichten kommt er zu der Voraussetzung:

„Les particules de tous les gaz, soit simples, soit composées, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz."

Diesem Satz fügt er die Fußnote hinzu:

„Depuis la rédaction de mon Mémoire j'ai appris que M. Avogadro avait fait de cette dernière idée la base d'un travail sur les proportions des éléments dans les combinaisons chimiques."

Auch in der wichtigen Folgerung, daß bei dem einfachen Körper im Gaszustand die Moleküle noch weiter teilbar sind, stimmt Ampère mit Avogadro überein:

„Le gaz nitreux[3]) contenant, par exemple, la moitié de son volume en oxygène et la moitié en azote, il s'ensuit qu'une particule de gaz nitreux est formée par la réunion de la moitié d'une particule d'oxygène et la moitié d'une particule d'azote."

Vom Wasserdampf sagt er,

„une de ses particules sera composée d'une particule entière d'hydrogène et de la moitié d'une particule d'oxygène,"

---

[1]) Ann. chim. 90, 43–86 (1814).
[2]) Siehe weiter unten. [3]) Stickoxyd.

vom Ammoniak,

„une particule de ce gaz contiendra la moitié d'une particule d'azote, et une particule et demie d'hydrogène."

Dagegen besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Ansichten der beiden Forscher über die Zahl der Atome, die in den Molekülen der Elemente anzunehmen ist. Während Avogadro, der Zweiteilung entsprechend, eine größere Zahl wie zwei nicht annimmt, ist Ampère auf Grund mechanischer Betrachtungen von der Ansicht ausgegangen, daß die Partikel aus mindestens vier Molekülen, d. h. vier unserer Atome bestehen müssen. Dadurch ist er auch dazu gelangt, für die Verbindungen eine viel kompliziertere Zusammensetzung anzunehmen:

„Si nous admettons comme la supposition la plus simple, supposition qui me parait d'ailleurs suffisamment justifiée par l'accord des conséquences que j'en ai déduites avec les phénomènes, que les particules de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène sont composées de quatre molécules, nous en conclurons que celles du gaz nitreux sont aussi composées de quatre molécules, celles de la vapeur d'eau de six molécules et celles du gaz ammoniacal de huit molécules."

Für das Chlor hat er, nach dem, was über seine Verbindungen bekannt sei, angenommen, daß die Partikel acht Moleküle enthalten.

Diese Komplikation, die nicht genügend durch Gründe belegt wurde, hat wohl viel dazu beigetragen, daß trotz der angesehenen Stellung, die Ampère schon damals einnahm und trotzdem seine Abhandlung in einer der gelesensten chemischen Zeitschriften veröffentlicht ist, sie in keinem anderen Journal reproduziert wurde. Auch scheint sie zur Zeit des Erscheinens keine Beachtung gefunden zu haben.

Der größte Teil von Ampères Abhandlung enthält den Versuch, zu ergründen, wie die Moleküle, d. h. unsere Atome, nach den Grundformen der Krystalle sich verbinden können:

„Voyons maintenant comment les molécules peuvent se réunir suivant ces différentes formes."

Bei Ampère bildet die Molekularhypothese nicht die Hauptsache seiner theoretischen Betrachtungen, wie dies bei Avogadro der Fall ist.

Ampère ist in seinen späteren Veröffentlichungen nur ein einziges Mal, und zwar erst 18 Jahre später, auf die in

dem Brief an Berthellot mitgeteilte Hypothese zurückgekommen. In einer Abhandlung[1]), *Idées sur la chaleur et la lumière*, entwickelt er diese Ideen auf Grundlage der Unterscheidung zwischen *particules*, *molécules* und *atomes*. Diese beiden letzteren Worte definiert er in der 1832 erschienenen Abhandlung in vollkommener Übereinstimmung mit der Art, wie es jetzt geschieht. Das, was er früher Partikel nannte, bezeichnet er nun als Molekül und die unteilbaren letzten Teilchen der Elemente, wie Dalton, als Atome. Ampère hat das Verdienst, als Erster[2]) in sprachlicher Beziehung diese Unterscheidung zwischen Atom und Molekül, die später so wesentlich zur größeren Klarheit in der chemischen Ausdrucksweise beitrug, in die Wissenschaft eingeführt zu haben; doch ist sie erst nach 1860 allgemein adoptiert worden. Er behält auch die Bezeichnung *particule* bei und zwar für eine dritte Art kleinster Teilchen, welche aus mehreren Molekülen bestehen, aber nur auf feste Körper sich beziehen:

„Dans le passage des corps de l'état liquide à l'état gazeux, et reciproquement, les molécules ne font que s'écarter ou se rapprocher; mais je pense que dans le passage de l'état liquide à l'état solide, deux, ou plusieurs de ces molécules se réunissent. — Les forces mécaniques ne peuvent que séparer les particules. Les forces chimiques peuvent seules partager ultérieurement ces dernières molécules. Par exemple, dans la détonation d'un mélange d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène, d'où résultent deux volumes de vapeur d'eau, chaque molécule d'oxygène est partagée en deux et les atomes de chacune de ces moitiés s'unissent avec les atomes d'une molécule d'hydrogène pour former une molécule d'eau."

Über die Anzahl der Atome, welche nach ihm in einem Molekül eines Elementes enthalten sind, hat er sich in dieser Abhandlung nicht bestimmt ausgesprochen, doch darf man wohl aus den Worten, *les atomes de chacune de ces moitiés*, schließen, daß er, wie früher, mehr wie zwei annimmt. Nach-

[1]) Bibliothèque universelle de Genève, t. 49, 225 (1832); auch Pogg. Ann. 26, 161 (1832) und Ann. chim. [2] 58, 432 (1835).

[2]) Erlenmeyer hat in der Zeitschrift für Chemie 6, 610 (1863) angegeben, daß er sich nicht zu irren glaube, wenn er behaupte, Gaudin habe zuerst im Jahre 1833 diese Ausdrücke in diesem bestimmten Sinne angewandt. Zu dieser Ansicht ist er offenbar dadurch gekommen, daß Ampères Mitteilung in den Ann. chim. phys. erst 1835 erschienen ist, also nach der von Gaudin.

dem er darauf hingewiesen hat, daß in gleichen Volumen aller Gase und Dämpfe dieselbe Anzahl Moleküle enthalten sind, wie er es schon 1814 entwickelt habe, geht er auf den eigentlichen Gegenstand seiner Abhandlung über.

„Les choses étant ainsi conçues, je distingue les vibrations moléculaires des vibrations atomiques."

In der Periode von 1811—1826 findet sich in der chemischen und physikalischen Literatur keine Besprechung oder auch nur ein Hinweis auf die Publikationen von Avogadro und Ampère, welche die Molekulartheorie betreffen. Berzelius hatte zwar schon 1813 angenommen, daß man für die Ermittlung der Zusammensetzung der Körper, da wo es möglich ist, von Gay-Lussacs Volumgesetz ausgehen müsse und war zur Ansicht gelangt, daß die Atomgewichte der Elemente den spezifischen Gewichten im gasförmigen Zustand proportional sind, er hat aber dies nicht auf die Verbindungen ausgedehnt und niemals die Ansicht, daß für alle Körper im Gaszustand die Anzahl der Moleküle in dem gleichen Volumen die gleiche sei, als Richtschnur bei Aufstellung seiner Formeln benutzt.

Zum ersten Male wurden im Jahre 1826 in einer wissenschaftlichen Zeitschrift die Ansichten von Avogadro und von Ampère erwähnt und zwar von Jean Baptiste Dumas in seiner berühmten Abhandlung: *Mêmoire sur quelques points de la théorie atomique.* Er beginnt dieselbe mit folgenden Worten[1]):

„Je me suis déterminé à faire une série d'expériences pour arriver au poids de l'atome d'un grand nombre de corps au moyen de leur densité à l'état de gaz ou de vapeur. Il ne reste dans ce cas qu'une seule hypothèse à faire et tous les physiciens sont d'accord à cet égard. Elle consiste à supposer que, dans tous les fluides élastiques sous les mêmes conditions, les molécules se trouvent placées à égale distance, c'est-à-dire qu'elles sont en même nombre. Le résultat le plus immédiat de cette manière d'envisager la question a été savamment discuté par M. Ampère; mais il ne parait avoir encore été admis dans la pratique par aucun chimiste, si ce n'est par M. Gay-Lussac. Il consiste à considérer les molécules des corps simples comme étant susceptible d'une division ultérieure, division qui se produit au moment de la combinaison et qui varie suivant la nature du composé."

---

[1]) Ann. chim. [2] **33**, 337—361 (1826).

Nach obigen Sätzen scheint es, daß in den Kreisen der Pariser Physiker die Anschauungen von Avogadro und Ampère nicht nur in Erinnerung geblieben sind, sondern auch eine gewisse Zustimmung gefunden hatten. Berücksichtigt man nun, daß in der Folge fast nur französische Forscher, und zwar solche, die in Paris lebten, oder sich länger daselbst aufhielten, sich mit der Molekularhypothese beschäftigten, während die Physiker und Chemiker anderer Nationen erst sehr viel später dies taten, so liegt es nahe zu vermuten, daß weniger die Abhandlungen von Avogadro und von Ampère es waren, die anregend wirkten, als der persönliche Einfluß des letzteren. Gaudin in der Broschüre, *Recherches sur le groupement des atomes dans les molécules*[1]) (1847) und in dem Buch, *L'architecture du monde des atomes*[2]) (1873) hebt hervor, daß ihn die Vorlesungen über Physik von Ampère am Collége de France, die er 1827 besuchte, veranlaßt hatten, sich mit diesen Fragen zu befassen. Da nun Dumas, ehe er die Untersuchung über die Atomtheorie begann, sich nur mit physiologisch-chemischen Arbeiten beschäftigt hatte, und da er in näheren Verkehr mit Ampère, dem er seine Stellung als Nachfolger von Robiquet am Athenäum verdankte, getreten war, so ist wohl die Vermutung gerechtfertigt, daß er infolge von Ampères persönlichem Einfluß sich diesem neuen Arbeitsgebiete zuwandte. Es gewinnt dies sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, daß Ampère mit großer Vorliebe wissenschaftliche Fragen diskutierte und jede sich dazu darbietende Gelegenheit gerne benutzte. Kam es doch häufig vor, wie Arago in seiner Biographie von Ampère berichtet, daß dieser manche Schachpartie an schwächere Spieler verlor, weil diese während der Partie ihn in eine wissenschaftliche Streitfrage verwickelten. Diesen persönlichen Beziehungen ist es wohl auch zuzuschreiben, daß Dumas am Anfang und auch im Verlauf seiner Abhandlung nur Ampère zitiert und erst am Schluß Avogadro erwähnt, aber nur einmal und nur in zweiter Linie. Der betreffende Satz ist unten wörtlich wiedergegeben. Diese Beziehungen zu Ampère erklären wohl Dumas Verhalten, rechtfertigen es aber nicht, daß er Avogadro nicht in richtiger

[1]) Seite 8. [2]) Seite XIII.

Weise zitierte und daß er versäumte hervorzuheben, daß dieser Forscher es war, welcher zuerst die Molekularhypothese aufgestellt hat. Daher ist er auch wohl wesentlich daran schuld, daß die Avogadrosche Hypothese, soweit sie überhaupt später erwähnt worden ist, als Hypothese von Ampère bezeichnet wurde, bis Cannizaro im Jahre 1858 den historischen Verlauf richtig stellte.

Die große Bedeutung von Dumas' Abhandlung, sowie die allgemeine Anerkennung, welche sie gefunden hat, beruht auf dem experimentellen Teil. Dumas hat das große Verdienst, als erster es unternommen zu haben, durch Versuche die Ansichten von Avogadro und Ampère einer Prüfung zu unterziehen. Hierbei hat er zu gleicher Zeit die Chemie mit einer neuen Methode für Dampfdichtebestimmungen beschenkt, die auch in den Fällen sich benutzen läßt, in denen das ältere, klassische Verfahren von Gay-Lussac nicht anwendbar ist, wie bei Substanzen, welche Quecksilber angreifen oder einen zu hohen Siedepunkt haben. Er hat seine Methode bis zu Temperaturen benutzt, bei denen das Glas anfängt weich zu werden, d. h. bis gegen 550°. Die Einfachheit des Apparats, sowie die leichte Ausführung der Versuche hat dann die Chemiker, und namentlich diejenigen, welche sich mit organischer Chemie beschäftigten, veranlaßt, häufiger wie früher Dampfdichtebestimmungen auszuführen. Vor allem waren es Dumas und seine Schüler selbst die dazu beitrugen, das reiche experimentelle Material zu sammeln, welches am Anfang der vierziger Jahre, nachdem die Avogadrosche Hypothese allgemein aufgegeben war, es Gerhardt möglich machte, diese Hypothese wieder aufleben zu lassen. Von dem experimentellen Teil sagt Berzelius[1]): „Diese Untersuchungen sind von dem höchsten Interesse und ist ihm die Wissenschaft dafür großen Dank schuldig." Die von Dumas erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein, scheinen aber schon damals bei ihm Zweifel hervorgerufen zu haben, ob sich die Avogadrosche Hypothese auf alle gasförmigen Verbindungen anwenden läßt. Für die Dampfdichte des Jods hat er Zahlen erhalten, welche mit der von Gay-Lussac auf Grundlage der

[1]) Jahresber. von Berzelius 7, 89.

Dichte von Jodwasserstoff berechneten genau übereinstimmen. Dagegen ergab sich für die Dichte des Quecksilberdampfes nur ein halb so großer Wert als nach dem damals von Berzelius ermittelten Atomgewicht dieses Metalles zu erwarten war. Dumas hat die Besprechung der Konsequenzen, welche sich aus diesem Resultat ergeben, auf eine spätere Abhandlung verschoben. Aus den in der Abhandlung enthaltenen Formeln ergibt sich, daß er die theoretischen Dichten nicht in konsequenter Weise auf dieselbe Raumerfüllung bezieht. So ist er einerseits zu den Formeln FH, H_2O, PH_3 und AsH_3 gelangt, aber andererseits nimmt er an, daß die Siliciumverbindungen den Formeln $SiCl_2$, SiF_2 und SiO entsprechen. Am Schluß seiner Abhandlung hat Dumas die Ansicht, welcher er am Anfang zuzustimmen schien, weder bestimmt angenommen noch abgelehnt:

„Nous sommes bien éloignés de l'époque où la chimie moléculaire pourra se diriger par des règles certaines, malgré les avantages immenses que cette partie de la philosophie naturelle a retirés des travaux de MM. Gay-Lussac, Berzelius, Dulong et Petit, Mitscherlich ainsi que des vues théoriques de MM. Ampère et Avogadro."

Weniger glücklich wie in seinen experimentellen Untersuchungen war Dumas in seinen theoretischen Entwicklungen. Der Umstand, daß er nicht scharf zwischen der Bedeutung der Worte Molekül und Atom unterschieden hatte, gab zu Mißverständnissen Veranlassung. Während er, wie in dem oben zitierten Satz, von der Teilarbeit der Moleküle einfacher Körper spricht, hat er auch die Bezeichnung halbe Atome benutzt:

„Pour être conséquent avec les idées énoncées sur la constitution des gaz, il faudrait représenter l'eau par un atome d'hydrogène et un demi-atome d'oxygène, l'acide chlorhydrique par un demi-atome de chlore et un demi-atome d'hydrogène."

An diesen Satz hat Berzelius[1]) in seinem Jahresbericht die Bemerkung angeknüpft:

„Ehemals war es gewöhnlich, daß man eine Hypothese, sobald sie ad absurdum führte, als widerlegt betrachtet."

Erst später in seinem Handbuch, sowie in seinen *Leçons sur*

[1]) Band 7, S. 80.

la philosophie chimique, hat Dumas angegeben, daß er unter Atom das physikalische Atom verstanden habe; in der Abhandlung aus dem Jahre 1826 hat er dies nicht erklärt.

In derselben hat Dumas nur von anorganischen Substanzen die Dampfdichten ermittelt. Als er dann in den folgenden Jahren sich mit der Untersuchung organischer Verbindungen befaßte, bestimmte er jedes Mal, wenn es möglich war, die Dichten im Gaszustand und benutzte, dem Beispiel von Gay-Lussac[1]) folgend, die erhaltenen Werte zur Kontrolle der analytischen Resultate. Dumas und Boullay haben in der Arbeit[2]), in welcher sie die richtige Zusammensetzung der Ester feststellten, für die Äthylester der salpetrigen Säure, der Essigsäure, der Benzoesäure und der Oxalsäure vollkommene Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den Dampfdichten gefunden, haben aber die Formeln nicht auf dieselbe Raumerfüllung bezogen, also die Avogadrosche Hypothese nicht hierbei streng angewandt. Die von ihnen angenommenen Äquivalente der drei ersten Ester entsprechen vier Volum, dasjenige des Oxalesters nur zwei Volum. Bei der Berechnung der theoretischen Dampfdichten ist Dumas, wie es damals allgemein geschah, von der hypothetischen Dichte des Kohlenstoffdampfes ausgegangen. In Übereinstimmung mit Gay-Lussac nahm er dieselbe gleich 0,442 und also das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleich 37,5 an (O = 100), entsprechend der Ansicht, die Kohlensäure bestehe aus einem Volum Kohlenstoffdampf und einem Volum Sauerstoff. Für die Chemiker, welche, wie Berzelius, einen doppelt so großen Wert für diese Dichte annahmen, war dann auch das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so groß, was für die theoretischen Dichten zu demselben Resultat führt. Bei dieser Berechnung wurde für die in der Formel enthaltenen Atome die gleiche Anzahl von Gasvolumen eingesetzt, wie folgende, der Abhandlung von Dumas und Boullay entnommenen Beispiele zeigen. Die Summe der Dichten aller Volume wird

---

[1]) Gay-Lussac hatte auf Grund der von ihm ermittelten Dampfdichten gezeigt, daß die von de Saussure erhaltene Analyse des Alkohols ziemlich genau ist, die des Äthers aber einer Korrektur bedurfte. Ann. Chim. 95, 311 (1815).

[2]) Ann. Chim. [2] 37, 15 (1828).

durch 4 oder 2 dividiert, so daß die theoretische Dichte, nach dem damaligen Sprachgebrauch einer Kondensation auf vier oder zwei Volum entspricht. Welche dieser Zahlen zu wählen ist, ergibt der Vergleich jener Summe mit dem bei der Dampfdichtebestimmung erhaltenen Wert.

Oxaläther = $C_{12}H_{10}O_4$

Gefundene Dichte = 5,081

12 Vol. Kohlenstoffdampf	= 5,064
10 Vol. Wasserstoff	= 0,688
4 Vol. Sauerstoff	= 4,410
Berechnete Dichte	$\frac{10,162}{2}$ = 5,08.

Essigäther = $C_{16}H_{16}O_4$

Gefundene Dichte = 3,08

16 Vol. Kohlenstoffdampf	= 6,752
16 Vol. Wasserstoff	= 1,100
4 Vol. Sauerstoff	= 4,410
Berechnete Dichte	$\frac{12,262}{4}$ = 3,06.

Auch bei seinen theoretischen Betrachtungen über Alkohol und Äther war für Dumas die Avogadrosche Hypothese nicht maßgebend; die von ihm angenommene Formel des Alkohols entspricht einem zweimal so großen Gasvolum wie die des Äthers.

Bald darauf hat auch Dumas[1]) weitere Mitteilungen über die Dampfdichten einiger Elemente gemacht. Er nimmt jetzt für das Quecksilber, infolge der Dampfdichte an, daß das damals allgemein adoptierte Atomgewicht zu halbieren sei und daß also dem Quecksilberoxyd die Formel Hg_2O entspräche. Für den Phosphordampf fand er 4,35, also einen doppelt so großen Wert, wie er ihn 1826 aus den Dichten von Phosphorwasserstoff und Phosphorchlorür berechnet hatte. Auch hier ist er zur Ansicht gekommen, daß das Atomgewicht zu ändern und zwar zu verdoppeln sei, so daß der Phosphorwasserstoff nicht mehr dem Ammoniak analog zusammengesetzt ist:

„Il faut donc modifier cette analogie entre l'azote et le phosphore. Un atome de phosphore équivant à deux atomes d'azote tout comme un atome d'oxigène équivaut à deux atomes de chlore."

[1]) Ann. chim. [2] 49, 210 u. 50, 170 (1832).

Das beim Schwefel erhaltene Resultat war für ihn aber so überraschend, daß er es nicht sofort zu veröffentlichen wagte und anfangs geneigt war, anzunehmen, der gewöhnliche Schwefel könne ein Hydrür sein. Doch überzeugte er sich durch sorgfältige Versuche, daß er keinen Wasserstoff enthält. Nachdem er in Mitscherlichs Gegenwart, der bei einem Besuch in Paris ihm den Wunsch aussprach, einem seiner Versuche beizuwohnen, die Bestimmung wiederholt hatte, teilte er der Akademie mit, daß er ein außerordentlich merkwürdiges Resultat erhalten habe. Statt 2,2, wie man es erwarten konnte, hätte er für die Dichte des Schwefeldampfes 6,6 gefunden:

„Dans l'état actuel des choses, on peut dire que sa vapeur est trois fois trop dense ou bien que sa capacité est trois fois trop forte, résultat qui révèle l'existence de quelque modification moléculaire nouvelle et digne d'attention en ce qu'elle porte sur les idées fondamentale du système atomique. Quoi qu'il en soit, j'espère qu'on sentira généralement la nécessité de déterminer d'une manière directe les éléments de cette espèce relatifs aux corps simples."

Infolge der von Dumas erhaltenen Resultate hat jetzt auch Berzelius seine Ansicht aufgegeben, daß gleiche Volume der Elemente im gasförmigen Zustand eine gleiche Anzahl Atome enthalten:

„Nach meinem Dafürhalten beweisen sie, daß sich die spezifischen Gewichte der einfachen Gase nicht notwendig wie die Atomgewichte verhalten, besonders was die unbeständigen Gase betrifft. Sie zeigen dabei, daß das Volumen Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne; und in den nun bekannten Beispielen haben wir, wenn das Sauerstoffgas zur Einheit genommen wird, beim Quecksilber $^1/_2$, beim Phosphor 2, beim Schwefel 3. Wird das Quecksilber zur Einheit genommen, beim Sauerstoff 2, beim Phosphor 4, beim Schwefel 6. Eine Vermutung über den Grund dieser multipeln Verhältnisse möchte noch zu frühzeitig sein."[1])

Genau in derselben Zeit, in welcher Berzelius diesen Bericht der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorlegte, erschien eine Abhandlung, in der A. Gaudin[2]) zeigte,

[1]) Jahresber. von Berzelius 13, 68, vorgelegt der Akademie am 31. März 1833.

[2]) Da über die Stellung, welche Gaudin als Forscher einnimmt, wenig bekannt ist, möge folgende Notiz hier gegeben werden. Marc Antoine Gaudin ist am 5. April 1804 zu Saintes (Charente Inférieure) geboren und zu Paris am 2. April 1880 gestorben. Von 1835—1864 war

wie auf Grund einer konsequenten Anwendung der Molekularhypothese jenes als noch unlösbar erschienene Problem sich befriedigend erklären läßt. Derselbe hatte schon im Herbst 1832 dem Institut in Paris eine Abhandlung: *Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis* eingereicht, dessen erster Teil mehrere Monate später unter dem Titel: *Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes*[1]) erschienen ist Die Grundidee ist dieselbe wie die Hypothese von Avogadro und Ampère, doch erwähnt er den Ersteren in seiner Abhandlung nicht:

„C'est M. Ampère qui le premier a attiré l'attention sur ce sujet mais il ne l'a pas traité de la même manière et en a tiré des conclusions différentes."

Der Schluß dieses Satzes kann sich nur auf Ampères Ansicht beziehen, daß es keine Moleküle geben könne, die weniger wie vier Atome enthalten. Neu ist in Gaudins Abhandlung, welche sich durch große Klarheit und Präzision auszeichnet, die Schlußfolgerung, daß die Moleküle des Quecksilbers in Dampfform einatomig sind, wenn man annimmt, daß diejenigen der gasförmigen Elemente aus zwei Atomen bestehen. Ferner hat sich aus seinen Betrachtungen als neu

---

er Rechner am Bureau des Longitudes. Trotz beschränkten Mitteln hat er, soweit seine Stellung es ihm erlaubte, sich mit theoretischen und experimentellen Studien befaßt, und zwar mit Vorliebe während einer großen Reihe von Jahren mit dem Problem, welches den Gegenstand des zweiten Teils obiger Abhandlung bildet. Er versuchte, auf Grund der Symmetriegesetze die räumliche Gruppierung der Atome zu ermitteln. Wegen der vielen Tafeln kam dieser Teil damals nicht zum Druck. 1847 erschien die schon oben erwähnte Broschüre, *Recherches sur le groupements des atomes*, dann hat er in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences eine Reihe Mitteilungen darüber veröffentlicht, und fast siebzig Jahre alt in dem Buch *L'Architecture du Monde des Atomes* (Paris 1873) seine Ansichten zusammengestellt und durch viele, zum Teil sehr komplizierte Figuren veranschaulicht, doch hatten dieselben keinen Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft. Gaudin war der erste, der mittels eines Knallgasgebläses aus Ammoniakalaun und einem minimalen Zusatz von Kaliumbichromat künstliche Rubine von allen Eigenschaften der ächten ostindischen Rubine darstellte (Compt. rend. 4, 999 (1837); auch zeigte er schon damals, daß der Quarz wie Glas geschmolzen, ausgezogen und geblasen werden kann, Compt. rend. 8, 678 (1839).

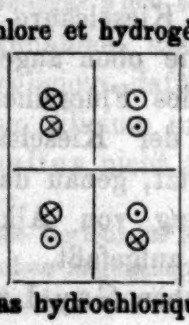
[1]) Ann. chim. [2] 52, 113 (1833).

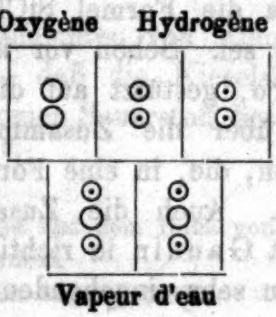
ergeben, daß die Moleküle des Phosphors im Dampfzustand vier und die des Schwefeldampfes sechs Atome enthalten. Gaudin benutzt die Worte Moleküle und Atom genau in dem Sinne wie Ampère in seiner Abhandlung aus dem Anfang des Jahres 1832 und betont mit Recht, wie wichtig es ist, dieselben in präziser Weise anzuwenden:

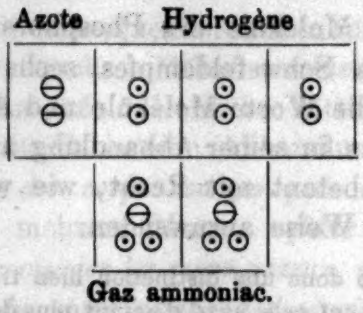
„Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raison, que, si jusqu' à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction. Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque. Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire: Une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes etc. nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, tétratomique, pentatomique, etc.

Comme conséquence de la loi de M. Gay-Lussac, nous poserons en principe avec M. Ampère, que dans tous les corps gazeux à même pression et même température, les molécules sont à la même distance... Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore donne 2 molécules de gaz hydrochlorique; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composants il faut et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux; jusqu' à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécule se divisent ultérieurement, nous les tiendrons pour atomes; donc les gaz hydrogène, chlore et hydrochlorique sont biatomiques au moins.

In übereinstimmender Weise bespricht er die Beziehungen des Wasserdampfes und des Ammoniaks zu den Elementen, aus denen sie bestehen, und veranschaulicht diese drei Beispiele der Molekulartheorie durch schematische Figuren, wie sie in späterer Zeit häufig in ähnlicher Weise angewandt wurden.







Die Kreise, welche die Atome veranschaulichen, entsprechen den Symbolen von Dalton. In diesen Zeichnungen sind also die drei klassischen Grundlagen unserer Ansichten über die Konstitution der Materie, die Daltonsche Atomtheorie, das Gay-Lussacsche Volumgesetz und die Avogadrosche Theorie veranschaulicht.

In Bezug auf die Frage, welche Anzahl von Atomen in den Molekülen der gasförmigen Elemente anzunehmen ist, stimmt Gaudin vollkommen mit Avogadro überein und unterscheidet sich darin von seinem Lehrer Ampère. Die Dämpfe von Brom und Jod bezeichnet er als zweiatomig, dagegen den Quecksilberdampf als einatomig. Letztere Ansicht begründete er einerseits durch die von Dumas gefundene Dampfdichte dieses Metalles wie durch das allgemein als richtig angenommene, der Formel HgO entsprechende Atomgewicht. Er weist dann darauf hin, daß man für die Schwefelsäure zu der unmöglichen Formel $SO_9 + 3H_2O$ kommen würde, wenn man nicht annehme, daß das Schwefelmolekül aus mehreren Atomen bestehe.

Gaudin, welcher sich in der Folge wiederholt mit den Formeln der Silikate und der Lagerung der Atome in denselben beschäftigt, hat besonderen Wert darauf gelegt, daß aus der Dampfdichte des Siliciumchlorids hervorgehe, daß für dieses die Formel $SiCl_4$ und für Kieselsäure SiO_2 anzunehmen sei. Schon vor ihm hat, wie oben angegeben ist, Avogadro, gestützt auf die Dichte des Fluorsiliciums eine Ansicht über die Zusammensetzung der Kieselsäure ausgesprochen, die, in eine Formel übersetzt, genau damit übereinstimmt. Auch die Zusammensetzung von Alkohol und Äther hat Gaudin in richtiger Weise aufgefaßt.

Einen sehr eingehenden Bericht haben Gay-Lussac und

Becquerel über Gaudins Abhandlung am 5. November 1832 der Akademie mitgeteilt und dies durch folgende Worte begründet:

„Quoique l'Académie accueille ordinairement avec une certaine réserve les théories qui ne sont pas appuyées des faits nouveaux, néanmoins celle qui est présentée par M. Gaudin repose sur des principes si simples que vos Commissaires ont cru devoir vous rendre un compte détaillé.“ [1])

In dem Bericht ist Gaudins Ansicht über die Moleküle derjenigen Elemente, deren Dampfdichte ermittelt ist, klar wiedergegeben:

„Il fait voir que les molécules de vapeur de brome et d'iode sont biatomiques au moins, comme celle du chlore; celle de mercure monoatomique. Le phosphore à l'état de vapeur est tétratomique et le soufre hexatomique.“

Auch Berzelius hat in seinem Jahresbericht [2]) Gaudins Abhandlung ausführlich besprochen. „Gleich wie man in der Mathematik von gewissen Axiomen ausgeht, so verfährt auch Gaudin. Das Hauptaxiom ist der von Ampère aufgestellte Satz, daß in allen Gasen der Abstand zwischen den Atomen gleich ist.“

Indem Berzelius darauf hinweist, daß die Vorstellungen, welche die Chemiker bisher sich von den Volumveränderungen bei der Vereinigung der Gase gemacht haben, zu einem anderen Resultat führen, sagt er: „Um diesem Stein des Anstoßes zu begegnen, nimmt Gaudin Dumas Idee von teilbaren Atomen auf, macht sie aber in folgender Weise viel weniger widerwärtig.“ Nachdem er hierüber berichtet hat, fügt er hinzu:

„Diese ganze Darstellung mag gewiß nur ein Spiel der Phantasie sein, aber die Idee von gruppierten Atomen auch in den Gasen der einfachen Körper hat etwas verlockendes. Besteht dann in dem Quecksilbergas die Gruppe aus einer gewissen Anzahl von einfachen Atomen, so enthalten die Gruppen des Sauerstoffs 2, die im Phosphorgas 4 und die im Schwefelgas 6 mal so viel.“

Der Annahme, daß die Dampfdichten von Fluorsilicium und Chlorsilicium dafür sprechen, daß die Kieselsäure aus einem Atom Silicium und zwei Atomen Sauerstoff bestehe, hat aber Berzelius nicht zugestimmt. [3])

---

[1]) Dieser Bericht ist in der Brochüre und dem Buch von Gaudin deren Titel oben angegeben sind, abgedruckt.

[2]) Band 14, S. 84. [3]) Jahresber. 14, 115 (1834).

Indem er diese Frage von neuem diskutiert, hält er es für wahrscheinlicher, daß die Kieselsäure als SiO_3 anzusehen sei, da alsdann, wie er schon früher angegeben hat, die Formel des Feldspats derjenigen des Alauns analog ist. Diese Ansicht, auf welche Berzelius großen Wert legte, war wohl einer der Gründe, welche ihn davon abhielten, das Grundprinzip der Theorie von Avogadro anzunehmen. In dieser Auffassung stimmt auch Mitscherlich mit ihm überein. In der Abhandlung[1]) über das Verhältnis des spezifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen, welche genau gleichzeitig mit der von Gaudin erschienen ist, und in der er eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen anorganischer Verbindungen mitteite, sagt er bei Besprechung der von Dumas ermittelten Dampfdichte des Siliciumchlorids: „Aus dem Verhältnis, in welchem die Kieselsäure sich mit anderen Substanzen verbindet, ist es am wahrscheinlichsten, daß sie drei Atome Sauerstoff und die ihr entsprechende Verbindung des Chlors mit dem Kiesel sechs Atome Chlor enthält; das spezifische Gewicht des Chlorkieselgases kann nichts entscheiden."

Trotz dem günstigen Bericht von Gay-Lussac und Becquerel und der eingehenden Besprechung durch Berzelius, wurde auch Gaudins Abhandlung lange Zeit von den Chemikern ignoriert oder vergessen. Doch hat sie Avogadro in seiner *Fisica de'corpi ponderabili* erwähnt, aber der Annahme von einatomigen, zweiatomigen usw. Molekülen der Elemente nicht zugestimmt. Er sagt von Gaudin[2]):

„Egli unisce però in questo suo lavoro a quella base fondamentale sulla costituzione dei gaz, diverse supposizioni tendenti a rendere più precisa l'applicazione, ma che non paiono appoggiate sopra sufficienti motivi. Cosi egli considera la molecola integrante del vapore del mercurio come semplice ed indivisibile."

Avogadro hält im Gegensatz gegen Gaudin daran fest, daß auch die kleinsten Teilchen des Quecksilberdampfes aus

---

[1]) Pogg. Ann. 29, 193 (1833).

[2]) Vol. II, 869 (1838). Er fügt daher in dieser Arbeit jener fundamontalen Basis über die Konstitution der Gase verschiedene Annahmen hinzu, um ihre Anwendung präsiser zu machen, welche aber durch genügende Gründe nicht gestützt erscheinen. So betrachtet er das integrierende Molekül des Quecksilberdampfes einfach und unteilbar.

zwei Atomen bestehen, wie er dies auf S. 856 des zweiten Bandes seiner Physik darlegt:

„Dietro alle considerazioni fondate sulle combinazioni chimiche del mercurio, si prende generalmente 1265,82 [1]) per quest atomo, il che sarebbe prossimamente il doppio di quello indicato della densita del gaz, poichè $\frac{1265,82}{2} = 632,91$; ne seguirebbe adunque che l'atomo del mercurio, quale si ammette dei chimici, è composto di due atomi di questa sostanza, quali essi sonno allo stato gazoso, comparativamente all' atomo gazoso dell' ossigeno." [2])

Für den Schwefel im Gaszustand ist Avogadro infolge der von Dumas gefundenen Dampfdichte einerseits und den Dichten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff andererseits zu der Ansicht gelangt:

„Anche qui dunque vi è probabilità a credere che la vera molecola è quella indicata dalle considerationi chimiche, e che la molecola gazzossa dello solfo in vapore si forma dalla riunione di 3 di queste molecole, le quali poi si separano, e subiscono inoltre la solita divisione in due nella formazione dell' acido sulforoso." [3])

Avogadro nimmt als das wirkliche Molekül des Schwefels dasjenige an, welches der Dampfdichte 2,22 entspricht, also aus zwei Atomen besteht.

Wenn Gaudins Abhandlung, in der Zeit als sie erschienen ist, keinen nachweisbaren Einfluß auf die Entwicklung der Chemie ausübte, so ist sie doch nicht ganz ohne Nachwirkung geblieben. Sie hat sicherlich mit dazu beigetragen, daß die Worte Molekül und Atom in der Wissenschaft so in

---

[1]) für O = 100.

[2]) Entsprechend den Betrachtungen, welche auf den chemischen Verbindungen des Quecksilbers beruhen, nimmt man allgemein 1265,82 für dessen Atom an, was annähernd das Doppelte von dem ist, welches aus der Dampfdichte hervorgeht, da $\frac{1265,82}{2} = 632,91$; daraus folgt, daß das Quecksilberatom, wie es von den Chemikern angenommen wird, aus zwei Atomen dieser Substanz im Gaszustand, im Vergleich mit dem Gasatom des Sauerstoffs, besteht.

[3]) S. 860. Es ist auch am wahrscheinlichsten zu glauben, daß das wirkliche Molekül dasjenige ist, welches aus den chemischen Betrachtungen hervorgeht und daß das gasförmige Molekül des Schwefeldampfes sich durch Vereinigung dreier dieser Moleküle bildet, welche bei der Bildung von schwefliger Säure sich dann wieder trennen und hierauf die gewöhnliche Teilung in zwei erleiden.

Anwendung kamen, wie es jetzt der Fall ist. Cannizzaro, der in seiner Abhandlung aus dem Jahre 1858 Gaudin einige Mal zitiert, hat in einem Vortrag auf einem Kongreß der *Società italiana per il progresso delle Science* mitgeteilt, daß für seine Anschauungen Gaudins Abhandlung sehr fördernd eingewirkt habe:

„Io non posso però qui tacere che la lettura di una memoria del Gaudin, fatta da me nel mentre meditava sul sistema di Gerhardt, contribui à tirarmi verso la sorgente nascosta da cui quel sistema emanava.“ [1])

Durchmustert man die chemische Literatur in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts und zu Anfang der vierziger so ergibt sich, daß auf dem Gebiete der organischen Chemie die Bestimmung der Dampfdichten als ein wertvolles Mittel zur Kontrolle der Analysen immer mehr Bedeutung erlangte. Dagegen war die Zeit noch nicht gekommen, daß die so erhaltenen Werte als ausschlaggebend für die Feststellung der Formeln in Betracht gezogen wurden. So hat Liebig in seiner für die Radikaltheorie grundlegenden Abhandlung[2]), in welcher er für Äther die Formel $C_4H_{10} + O$ und für Alkohol $C_4H_{10}O + H_2O$ aufstellte, während Berzelius beide Verbindungen als die Oxyde zweier verschiedener Radikale, Äther als $C_4H_{10}O$ und Alkohol als C_2H_6O aufgefaßt hatte, den Ausspruch getan:

„Das spezifische Gewicht des Alkoholdampfes kann nicht als Grund für seine Konstitution als ein Oxyd eines anderen Radikals[3]) angesehen werden.“

Bei der Untersuchung des Aldehyds[4]) hat Liebig die Dampfdichte desselben bestimmt, er benutzt aber das erhaltene Resultat nur um die Richtigkeit der Analyse zu beweisen. Das Atomgewicht des Aldehyds hat er aus der Zusammensetzung der Ammoniakverbindung abgeleitet.

---

[1]) „Gazz. Chim. vol. V, 354 (1875), Scritti di S. Cannizzaro, S. 341. Ich kann jedoch nicht verschweigen', daß die Lektüre einer Abhandlung von Gaudin, während ich über das System von Gerhardt nachdachte, dazu beigetragen hat, mich zu den verborgenen Quellen zu führen, aus denen dieses System entsprungen ist.

[2]) Ann. Chem. 9, 16 (1834).

[3]) d. h. als eines anderen Radikals als er im Äther annahm.

[4]) Ann. Chem. 14, 143 (1835).

J. Persoz hat in seinem umfangreichen Buch, Introduction à l'étude de la chimie moléculaire (1839) ausführlich erörtert, in welchen Beziehungen die Äquivalente, wie sie den gebräuchlichen Formeln entsprechen, zu den experimentell bestimmten Dichten im Gaszustand stehen. In einer Tabelle[1]) hat er die Formeln, die Äquivalente in Gramm (O = 100 g) und die entsprechenden auf 0° und 0,76 m Druck reduzierte Dampfvolumen in Liter zusammengestellt. 100 g Sauerstoff nehmen unter diesen Bedingungen fast genau 70 Liter ein. Für 19 Körper, unter denen sich Wasserstoff, Chlor, Wasser, Äther und die Ester der Schwefelsäure und der Oxalsäure befinden, ergibt sich eine Raumerfüllung von annähernd 140 Litern, dagegen für 26, wie Salzsäure, Ammoniak, Alkohol, Chloral, Naphtalin und die meisten Ester 280 Liter. Persoz gelangte so zu dem Satz:

„Le volume de vapeur que produissent les équivalents de chaque corps en partant de 100 g d'oxygène pris pour unité, est sensiblement 70 litres de vapeur à 0° et 0,76 m de pression ou à un multiple de ce nombre par 2 ou 4, c'est à-dire = 140 litres ou 280."

Obwohl er darauf hinweist, daß die meisten Ester 280, dagegen schwefelsaures Methyl und Oxaläther, welche den ersteren analog sind, nur 140 Liter Dampf liefern, hat er die Frage, ob es nicht richtiger sei, die Formeln so zu wählen, daß sie alle demselben Volum entsprechen, nicht aufgeworfen. Auch in betreff des Chlorsiliciums und des Fluorsiliciums, deren Äquivalente, wie in seiner Tabelle angegeben ist, eine Raumerfüllung von 210 Litern liefern und also eine Ausnahme von obiger Regel bilden, hat er dies nicht getan. Diese Ausnahmen wären aber durch Annahme der Formeln $SiCl_4$ und SiF_4, welche der Ansicht von Avogadro und Gaudin entsprechen, oder auch von $SiCl_2$ nach Dumas, verschwunden. Für Persoz war aber nicht die Molekulartheorie, sondern waren die damals gebräuchlichen Formeln das Feststehende. Die Dampfdichte der Essigsäure hat er in seinem Buch nicht erwähnt, da es wohl schon abgeschlossen war, ehe Dumas seine Mitteilung[2]) machte, daß das von ihm erhaltene Resultat

[1]) Seite 248.

[2]) Ann. Chem. 27, 138 (1838).

einer Raumerfüllung von drei Volum entspricht. Da Letzterem dies ganz unerwartet war, so hatte er vor der Veröffentlichung die Bestimmungen wiederholt und sich durch eine Elementaranalyse überzeugt, daß die bei dem Versuch im Ballon zurückgebliebene Substanz aus reiner Essigsäure bestand.

So blieb also auch die Regel, daß alle organischen Verbindungen im Dampfzustand zwei oder vier Volume einnehmen, nicht ohne Ausnahme, und Dumas, der noch in seinen *Leçons sur la philosophie chimique* sich weder bestimmt für noch gegen die Avogadrosche Hypothese entschieden hatte, kam jetzt zu dem Ausspruch:

„So dringt uns dieses Beispiel die Notwendigkeit auf, durch den Versuch, dieses Element der physikalischen Charakteristik der Körper zu bestimmen, ohne sich jemals auf die Analogie zu verlassen."

Cahours[1]), dem diese Anomalie aber unwahrscheinlich erschien, da die Moleküle aller anderen zusammengesetzten Körper zwei oder vier Dampfvolum entsprechen, nahm einige Jahre später die Untersuchung wieder auf, und ging dabei von der Vermutung aus, daß die Dichte der Essigsäure bei einer zu niederen Temperatur bestimmt wurde. Er fand dann in der Tat bei 230° einen Wert, der für ein Molekül Essigsäure vier Volum Dampf ergab, so daß daraufhin jene Ausnahme als beseitigt angesehen wurde.

In dem ersten Band des Handbuchs der Chemie, welcher 1843 erschienen ist, hat Leopold Gmelin die Hypothesen von Avogadro und Ampère nicht speziell erwähnt und auch die Namen dieser beiden Forscher nicht genannt. Folgende, in dem Kapitel über Stöchiometrie[2]) enthaltenen Sätze sind das Wesentlichste, was er in dieser Beziehung anführt:

„Das Gesetz von Berzelius, daß einfache Stoffe im Gaszustand bei gleichem Volum eine gleiche Zahl von Atomen enthalten, ist bereits durch die Erfahrung widerlegt. — Daß eine Notwendigkeit für die Annahme, daß alle Gase bei gleichem Volum eine gleiche Anzahl Atome enthalten, nicht besteht, sieht man daraus, daß dieses Gesetz bei den zusammengesetzten Gasen bald paßt, bald nicht. — Das Atomgewicht der elastisch flüssigen Stoffe, sie seien permanente Gase oder Dämpfe, steht in einem einfachen Verhältnis zu ihren spezifischen Gewichten."

---

[1]) Compt. rend. 19, 771 (1844).

[2]) Seite 46, 47 u. 53.

Die Ansicht, daß für die Elemente vielleicht zweierlei Art kleinster Teilchen anzunehmen sind, hatte Gmelin, wie überhaupt fast alle Chemiker dieser Zeit, nicht besprochen. Dies hat aber Berzelius 1842 in seinem Lehrbuch getan und zwar in der fünften deutschen Auflage[1]), im Kapitel über die atomistische Konstitution der Gase:

„Hierbei entsteht nun eine wichtige Frage, die gewiß niemals zu entscheiden sein wird, nämlich die kleinsten Teilchen, welche in den Gasen der Grundstoffe durch den Einfluß der Wärme einander abstoßen, sind sie Atome oder Gruppen von Atomen?"

Nachdem er auf diese Frage näher eingegangen ist, kommt er aber, da er sie nicht recht klar erfaßt hatte und Schwierigkeiten sah, wo es nicht der Fall ist, zu der Schlußfolgerung:

„Die Annahme von Atomgruppen möchte also weniger für sich haben, als die Annahme von einzelnen Atomen."

Charakteristisch für den Standpunkt, den zu Anfang der vierziger Jahre die Chemiker der Molekularhypothese gegenüber einnahmen, ist auch Hermann Kopps vierbändige Geschichte der Chemie, welche in dem Jahre 1843—1847 erschienen ist. Dieser durch großes Wissen ausgezeichnete Geschichtsforscher unserer Wissenschaft erwähnt den Namen von Avogadro überhaupt nicht und den von Ampère nur in Betreff von Ammonium und Fluorwasserstoff, obwohl er die Abhandlung von Dumas über die Atomtheorie, in der diese beiden Physiker zitiert sind, ausführlich und sehr lobend bespricht. Auch berührt er die Frage nach den Beziehungen zwischen den Dichten im Gaszustand und den Atomgewichten nur ganz kurz:

„Manche der früher als ganz sicher betrachteten Leitfaden sind später verworfen worden, so z. B. daß für die einfachen Körper im Gaszustande die Dichtigkeiten auch die Atomgewichte derselben geben."[2])

Die Ansicht, daß für die Elemente zwischen Molekül und Atom zu unterscheiden ist, hat er in seiner Geschichte nicht angeführt.

In seinem 30 Jahre später erschienenen Werk, die Ent-

[1]) Bd. 1, S. 61 (1842). In den früheren Auflagen ist dieser Passus nicht enthalten.

[2]) Band II, Seite 397.

wicklung der Chemie in der neueren Zeit, erklärt Kopp[1]) die Nichtbeachtung der Abhandlung von Avogadro:

„Der Inhalt dieser Abhandlung, auf welche wir jetzt als eine Grundage für die Bestimmung der Molekulargewichte, für die Unterscheidung zwischen Molekülen und Atomen abgebend, zurückblicken, blieb damals ohne jeglichen Einfluß auf die Gestaltung der Lehre von den Verbindungsverhältnissen der Körper; er wurde kaum beachtet. Das beruhte einigermaßen darauf, daß zu jener Zeit, wo eben erst die Chemiker angefangen hatten, sich mit der Zurückführung der Zusammensetzungsverhältnisse der Verbindungen auf die relativen Gewichte der kleinsten Teilchen der Bestandteile zu beschäftigen, die Unterscheidung von zweierlei Arten solcher Teilchen die Lehre eher zu komplizieren, als verständlicher zu machen schien. Aber gewiß beruhte es noch mehr darauf, daß Avogadros Theorie dargelegt wurde, ohne irgend welche neue Tatsachen zu bringen. Wäre die Aufstellung seiner Theorie mit der Angabe und dem Nachweis von so wichtigem Tatsächlichem, wie es in Gay-Lussacs Volumgesetz den Chemikern geboten wurde, verknüpft gewesen oder hätte sie nur zu der experimentalen Entscheidung als wichtig betrachteter Fragen Veranlassung gegeben, so würde seine Mitteilung nicht so gänzlich vernachlässigt geblieben sein, wie dies der Fall war. — Auch Ampère, der doch schon als Mathematiker sich einen angesehenen Namen gemacht hatte, gewann dieser Betrachtungsweise unter den Chemikern zunächst noch nicht Anhänger."

Daß Ampères Abhandlungen über die Molekularhypothese selbst in den Kreisen, welche ihm persönlich nahe standen, nicht zu seinen hervorragenden Leistungen gezählt wurden, geht daraus hervor, daß in dem schönen und 116 Druckseiten einnehmenden Nachruf, den Arago[2]) seinem im Jahre 1836 verstorbenen Freunde gewidmet hat, die betreffenden Abhandlungen aus den Jahren 1814 und 1832 nicht mit einem Worte erwähnt sind, obwohl die letztere auch in den Ann. Chim. Phys. erschienen ist, die damals von Arago und Gay-Lussac zusammen herausgegeben wurden.

Es wurde also am Anfang der vierziger Jahre die Hypothese, daß gleiche Volume der Körper im gasförmigen Zustand eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, von den Chemikern vollkommen aufgegeben. Nur Avogadro und

---

[1]) Seite 353.

[2]) Oeuvres compl. de François Arago, vol. 2, p. 1.

Gaudin nahmen sie noch als richtig an, ohne aber neue Beweise anzuführen. Daher wurde es für die Wissenschaft von der größten Bedeutung, daß Charles Gerhardt bei seiner Reform der Chemie den Wert dieser Annahme für die Feststellung der Formeln erkannte und dadurch eine neue Epoche in der Geschichte der Avogadroschen Theorie anbahnte. Gerhardt, in hervorragender Weise begabt den Zusammenhang der organischen Verbindungen untereinander zu erkennen und sie in zweckmäßiger Weise zu klassifizieren, war auf Grund rein chemischer Betrachtungen, bei welchen er an Stelle der meist sehr komplizierten und unter sich nicht übereinstimmenden rationellen Formeln nur von Bruttoformeln ausging, zu der Überzeugung gelangt, daß bei einer geeigneten Feststellung der Atomgewichte der größte Teil der damals benutzten Formeln zu halbieren sei. 1842 in der ersten Veröffentlichung seiner Reformvorschläge hatte er noch die Dumasschen Atomgewichte beibehalten, dann im darauffolgenden Jahre, in der für seine Ansicht grundlegenden Abhandlung, *Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés*, die Äquivalente für die Elemente so gewählt, daß sie mit den Formeln HCl, H_2O, NH_3, CO_2, KCl, KHO, SO_4H_2 übereinstimmen. Seine Atomgewichte entsprechen für die Metalloide denen von Berzelius, aber mit dem wichtigen Unterschied, daß er keine Doppelatome annahm; für die Metalle sind sie aber nur halb so groß. Mit den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten stimmen die von Gerhardt, mit Ausnahme derjenigen der mehrwertigen Metalle, überein; letztere sind jetzt doppelt so groß.

Gerhardt hat nun gefunden, daß die von ihm, nach dem chemischen Verhalten angenommenen Formeln organischer Verbindungen, deren Dichte im Gaszustand ermittelt ist, alle einer Raumerfüllung von 2 Volum entsprechen, wie es bei H_2O, CO_2, ClH und NH_3 der Fall ist. Inbetreff der Übereinstimmung der beobachteten Dampfdichten mit den Formeln sagt er in dem ersten Band seines in den Jahren 1844 und 1845 erschienenen Werkes *Précis de chimie organique* (S. 57):

---

[1]) Ann. Chim. [3] 7, 129; 8, 238 (1843); dies. Journ. 30, 1 (1843).

„Pour que le nombre obtenu par l'expérience s'accorde avec la formule de la substance, il faut que la somme des densités représentées par les éléments de celle-ci soit sensiblement le double de ce nombre. On dit alors que l'équivalent de la substance représente deux volumes de vapeur. Si, par exemple, la formule de la substance est C_2H_6O, on a:

2 fois la densité de la vapeur du carbone[1])	$= 2 \times 0{,}826 = 1{,}652$
6 fois la densité du gaz hydrogène	$6 \times 0{,}068 = 0{,}408$
1 fois la densité du gaz oxygène	$1 \times 1{,}105 = 1{,}105$
	$3{,}165$

La somme $\frac{3{,}165}{2} = 1{,}582$ doit se confondre avec le nombre obtenu directement pour la densité de la substance, si la formule adoptée est exacte."

In den beiden Bänden seines *Précis* hat Gerhardt in konsequenter Weise dieses Prinzip zur Anwendung gebracht und dadurch eine wichtige Stütze für die spätere Annahme der Avogadroschen Hypothese geliefert. Für die einzige organische Verbindung, den Perchlormethyläther, deren Dampfdichte nur halb so groß ist, wie sie sein sollte, um einer Raumerfüllung von zwei Volum zu entsprechen, nahm Gerhardt mit richtigem chemischen Gefühl an, daß sie sich beim Verdampfen in zwei Teile spaltet.[2]) Regnault[3]) hatte bei dem Studium der Chlorierungsprodukte des Methyläthers gefunden, daß dem Dichlor- und Tetrachlormethyläther im Dampfzustand dieselbe Raumerfüllung zukommt wie dem Methyläther, daß der Perchlormethyläther aber ein doppelt so großes Volum einnimmt:

„L'éther méthylique perchloruré n'a donc plus conservé la condensation en 2 volumes de l'éther méthylique; ses molécules se sont écartées et se sont placées en 4 volumes. Cet écartement des molécules explique très bien pourquoi le point d'ébullition de l'éther perchloruré est plus bas que celui de l'éther bichloruré."

---

[1]) Erst H. Kopp hat gezeigt, wie in Liebigs Analyse der organischen Körper, zweite Auflage 1853, angegeben ist, daß es sich bei der Berechnung der theoretischen Dampfdichten vermeiden läßt, von einer hypothetischen Annahme für das spezifische Gewicht des Kohlenstoffs im Gaszustand auszugehen, wenn man das der Formel entsprechende Atomgewicht durch 7,23 durch 14,46 oder 28,92 dividiert. Kopp nahm damals noch an, daß die Raumerfüllung der Gase und Dämpfe 1, 2 oder 4 Volum entsprechen kann.

[2]) Précis I, S. 339.

[3]) Ann. chim. [2] 71, 404 (1839).

Letzterer ist die Verbindung, welche wir jetzt als Tetrachlormethyläther bezeichnen.

Gerhardt hat dann in den von Laurent und ihm herausgegebenen Comptes rendus des travaux de chimie, Année 1851, seine Ansicht näher begründet und geschlossen, daß nach Analogie mit dem Zerfallen verschiedener vollständig gechlorter Äther, man als sicher annehmen dürfe, der Perchlormethyläther spalte sich beim Erwärmen in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxyd. Auch sei der niedrige Siedepunkt wohl nichts anderes, wie die Temperatur, bei welcher der Perchlormethyläther sich zersetzt. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde aber erst 1893 durch de Soney experimentell bestätigt.

Für die als freie Radikale angesehenen Verbindungen gelangte er zu einer Verdopplung der Formeln, für das freie Cyan zu $C_2N_2 = 2$ Dampfvolum.[1]) Das Kakodyl wie das Kakodyloxyd gehört nach ihm zu den Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff, das Kakodylchlorid aber nur zu jenen mit zwei Atomen. Die Alkoholradikale im freien Zustand bezeichnet er sofort nach der Entdeckung durch Kolbe und Frankland (1849) als Homologe des Grubengases und verdoppelt die von diesen beiden Forschern angenommenen Formeln.[2])

Auf die einfachen Körper hatte Gerhardt anfangs die Regel, nach welcher die kleinsten Teilchen der Verbindungen im Gaszustand auf zwei Volume zu beziehen sind, nicht ausgedehnt. Er betrachtete noch die Begriffe Atom, Äquivalent und Volum als synonym, auch hatte er noch nicht angenommen, daß die Moleküle der Elemente teilbar sind.

Auguste Laurent, welcher der Erste war, der Gerhardts Ansichten adoptierte, hat sie nach dieser Richtung ergänzt. Da er ferner zwischen den Worten Atom und Molekül genau unterschied und diese in dem Sinne anwandte, wie es Ampère und Gaudin zwölf Jahre früher getan hatten, so erhielten seine theoretischen Darlegungen eine viel größere Präzision. Doch ist Laurent bei der Definition von Molekül

[1]) Précis II, S. 437.

[2]) Compt. rend. de Laurent et Gerhardt 1850, S. 11.

nicht von allgemein theoretischen oder physikalischen, sondern von rein chemischen Gesichtspunkten ausgegangen. Am Schluß einer Abhandlung[1]) über die Zusammensetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen hat er dies in klarer Weise entwickelt:

„L'atome de M. Gerhardt représente la plus petite partie d'un corps simple qui puisse exister dans une combinaison. Ma molécule représenterait la plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour opérer une combinaison, quantité qui est divisible en deux par l'acte même de la combinaison. Ainsi, Cl peut entrer dans une combinaison; mais pour faire celle-ci, il faut employer Cl_2. J'admets donc, avec M. Ampère, la double décomposition du chlore par l'hydrogène. —

Si, au lieu de prendre 1 volume pour quelque corps, 2 volumes pour d'autres et 4 volumes pour d'autres, comme on le fait ordinairement; ou bien, si au lieu de prendre, comme M. Gerhardt 1 volume pour les corps simples et 2 volumes pour les corps composés, nous représentons tous les corps, tant simples que composés, par 1 volume nous aurons une notation beaucoup plus régulière. — On a alors:

	1 Molécule	
Oxygène O_2	= 200,0	= 1 vol.
Hydrogène H_2	= 12,5	= 1 vol.
Eau H_2O	= 112,5	= 1 vol.
Acide chlorhydrique HCl	= 227,0	= 1 vol.

In dieser Abhandlung hat Laurent die chemischen Reaktionen durch Gleichungen veranschaulicht, welche genau den Darlegungen von Avogadro und den schematischen Figuren von Gaudin entsprechen. Es sind dies die ersten Gleichungen, welche in dieser Form in der chemischen Literatur vorkommen:

$$(HH) + (ClCl) = (HCl) + (ClH)$$
$$(HH) + (HH) + (OO) = (HH)O + (HH)O.$$

Laurent hat dann am Schluß der Abhandlung auch noch auf Grund der Anschauungen über die Moleküle der Elemente die vorher ganz unverständlichen Reaktionen im Entstehungszustand erklärt:

„Cette association binaire des atomes nous permettrait peut-être aussi de nous rendre compte, jusqu' à un certain point, de l'affinité que possèdent les corps à l'état naissant. Si l'on met en présence des molécules libres de brome et d'hydrogène (BrBr') et (HH'), l'affinité de Br pour Br', et de H + H', suffira peut-être pour s'opposer à la combi-

[1]) Recherches sur les combinaisons azotées, Ann. chim. [3] 18, 266 (1846).

naison de Br et Br' avec H et H'; mais si l'on n'a en présence que Br et H, ces deux corps, n'ayant à détruire aucune affinité, pourront se combiner très-facilement. C'est ce qui aura lieu, par exemple, si l'hydrogène est à l'état naissant, si on le dégage de l'acide chlorhydrique par un métal; car l'on a,

$$HCl + M = ClM + H,$$

qui tendra à reconstituer une molécule binaire soit avec le brome, soit même avec un autre atome d'hydrogène."

In seinem Buch *Méthode de Chimie* gibt Laurent als Beispiel für die Wirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand die Gleichung $H + AgBr = HBr + Ag$.

In demselben Jahre, in dem Laurent auf Grund chemischer Betrachtungen zu diesen Ansichten gelangte, waren die Physiker Favre und Silbermann infolge ihrer Untersuchungen über Wärmeentwickelung[1]) bei chemischen Vorgängen zu denselben Schlußfolgerungen gekommen. Um die von ihnen aufgefundene Tatsache, daß Kohle beim Verbrennen in Stickoxydul erheblich mehr Wärme entwickelt wie beim Verbrennen im Sauerstoff, zu erklären, nahmen sie an, daß die kleinsten Teilchen des gewöhnlichen Sauerstoffs in zwei zerlegt werden und daß hierbei mehr Wärme verbraucht wird wie beim Zerfallen des Stickoxyduls. Zugunsten einer derartigen Spaltung führen sie ferner an, daß bei der Bildung von Silberoxyd so gut wie keine Wärmemenge auftritt:

„Fait inexplicable si l'on n'a encore recours au dédoublement de l'oxygène et de l'argent. Avant la réaction on avait $Ag^2 + O^2$, après $AgO + OAg$.

L'énergie des corps à l'état naissant pour entrer dans les combinaisons trouve une explication facile; celles qui, jusqu' à présent, avaient été données, n'avaient fait que changer la forme de l'inconnu."

Die bemerkenswerte Übereinstimmung der aus diesen Tatsachen hergeleiteten Schlußfolgerungen von Favre und Silbermann mit den Ansichten von Laurent scheint damals bei den Diskussionen über Molekül und Atom keine Beachtung gefunden zu haben. Erst Würtz hat in seinen 1864 erschienenen *Leçons de philosophie chimique*[2]) darauf hingewiesen:

„Rappelons ici que M. M. Favre et Silbermann, dans leurs recherches classiques sur les chaleurs produites par les combinaisons chimiques, ont émis les premiers l'idée que la molécule d'oxygène libre est formée de deux atomes."

---

[1]) Compt. rend. 23, 199 (1846). [2]) Seite 68.

Dies ist freilich nicht richtig; Avogadro war der Erste, der diese Ansicht aufgestellt hat, Favre und Silbermann sind aber die ersten, welche durch Experimentalversuche einen wichtigen Beweis dafür gefunden haben.

Gerhardt und Laurent, welche in einem ungetrübten Freundschaftsverhältnis und bei einem regen gegenseitigen Gedankenaustausch ihre Ansichten in vollkommener Übereinstimmung weiter entwickelten und in zahlreichen Abhandlungen verteidigten, gelang es im Verlauf der vierziger Jahre noch nicht, dieselben zur Geltung zu bringen. In dieser Epoche hatten fast alle Chemiker die Berzeliusschen Atomgewichte verlassen und die Gmelinschen Äquivalente adoptiert, wodurch die gebräuchlichen Formeln noch weniger wie früher Avogadros Hypothese entsprachen. Auf dem Gebiete der organischen Chemie zeigte sich dies vor allem bei den Verbindungen, welche, wie Alkohol und Äther, in theoretischer Beziehung ausschlaggebend waren. Gerhardt hatte bisher zugunsten der Annahme, daß sich der Äther von zwei Molekülen Alkohol herleite, nur theoretische Gründe anführen können; noch fehlten Beweise, welche sich auf chemische Reaktionen stützen. Es war A. W. Williamson vorbehalten, im Jahre 1850 einen solchen aufzufinden. In seiner berühmten Abhandlung über Ätherbildung[1]) teilte er mit, daß bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumalkoholat statt eines Homologen des Alkohols, wie er erwartete, Äther entsteht. Williamson erkannte sofort die Bedeutung dieses Resultats. „Alkohol ist demnach Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoff vertreten ist, und Äther ist Wasser, in welchem beide Atome Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff vertreten sind:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O, \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}O, \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\}O.\text{“}$$

In dieser Abhandlung ist Williamson infolge seiner Resultate dazu gekommen, die früher von ihm benutzten Äquivalente aufzugeben und die Atomgewichte von Gerhardt zu adoptieren. Obwohl er bei seinen theoretischen Betrachtungen die Ansichten von Avogadro und Ampére nicht erwähnt

[1]) Phil. Magazine [3] 37, 350 (1850); Ann. Chem. 77, 39 (1851).

und überhaupt die Resultate der Dampfdichtebestimmungen nicht berücksichtigt, ist seine Arbeit nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die Anerkennung der Theorie von Avogadro von der größten Bedeutung geworden. Sie hat wesentlich zu der Erkenntnis beigetragen, daß man durch genaue chemische Untersuchungen zu denselben Molekularformeln gelangt, wie mit Hilfe der Dampfdichten. In demselben Sinne haben dann auch die Untersuchungen von Gerhardt über Säureanhydride und von Chancel über die Ester der Kohlensäure und der Oxalsäure gewirkt.

Im Laufe der fünfziger Jahre wurden den Ansichten von Gerhardt und Laurent mehr Beachtung geschenkt. Es geschah dies wesentlich von jüngeren Chemikern. Die Anerkennung der Avogadroschen Hypothese als eine ausnahmslos gültige Regel oder Theorie begegnete aber noch einer Hauptschwierigkeit in den sog. anomalen Dampfdichten.

Amand Bineau hatte bei den Bestimmungen der Dichten verschiedener Ammoniaksalze im Dampfzustand schon in den Jahren 1838 und 1839 unerwartete und interessante Resultate gefunden. Er erhielt kleinere Werte als man sie nach Analogie erwartet hatte, so für Chlorammonium nur einen halb so großen Wert und für carbaminsaures Ammonium nur ein Drittel. Bei konsequenter Anwendung der Avogadroschen Regel hätte man daher das Atomgewicht des Chlors gleich 35,5 halbieren müssen und für den Stickstoff hätte sich bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Dampfdichten von Salmiak und von carbaminsaurem Ammonium $N = \frac{14}{6} = 2{,}33$ ergeben. Bineau hat schon damals darauf hingewiesen[1]), daß bei diesen Verbindungen beim Verflüchtigen vielleicht eine Zersetzung eintrete und angegeben, daß das Verhalten der letzteren bestimmt dafür spreche:

„J'ai observé que le carbamate doit se trouver alors décomposé car le produit développé par la chaleur conserve son état aériforme à une température inférieure à celle où il s'est produit."

In einer Abhandlung aus dem Jahre 1846 hat er dann auf Gerhardts Ansichten Bezug genommen.[2]) Er hatte für

[1]) Ann. chim. [2] 70, 272 (1839).
[2]) Ann. chim. [2] 18, 243 (1846).

Schwefelsäure die Dichten im Dampfzustand bei 332° = 2,50, bei 365° = 2,12 und bei 498° = 1,68 g gefunden. Der Formel SO_4H_2 würde 3,28 entsprechen:

„L'équivalent admis par M. Gerhardt pour l'acide sulfurique hydraté est double de celui auquel ce chimiste distingué serait conduit par les principes qu'il a adoptés, s'il s'appuyait sur la densité qui vient d'être mentionnée. Mais il reste la possibilité de supposer que le sulfate hydrique (ou sulfate normal[1]) est susceptible d'une décomposition par laquelle il se partagerait en anhydre et en eau libre, soit partiellement, soit complètement, selon le degré de chaleur. J'ai déjà fait connaître les densités de plusieurs vapeurs dans lesquelles on pouvait raisonablement croire à l'existence d'une scission analogue."

Auch Laurent hat in der Abhandlung aus dem Jahre 1846, welche in demselben Heft wie die von Bineau erschienen ist, die anomalen Dampfdichten auf Zerfallen zurückgeführt:

„Quant aux très-rares composés anomaux que l'on rencontre, il faudrait les représenter ainsi:

Chlorhydrate d'ammoniaque $\frac{ClH_4N}{2}$, voulant indiquer par là que la molécule est ClH_4N, mais que, sous l'influence de la chaleur, elle est divisée en deux en passant à l'état gazeux."

Diese Ideen blieben zunächst unfruchtbar. Es erschien den Chemikern der damaligen Zeit offenbar zu unwahrscheinlich, daß ein gasförmiges Gemisch von Ammoniak und Salzsäure oder ein Gemenge der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Wasser bestehen können, ohne sich zu verbinden. So kam auch Gerhardt[2]) 1851 dazu, sich gegen die ausnahmsweise Gültigkeit des Prinzips, nach dem alle gasförmigen Körper auf das gleiche Volum zu beziehen sind, auszusprechen:

„Je n'ai jamais énoncé le principe précédent comme une vérité moléculaire."

Er hält für die organischen Verbindungen ausnahmslos an der Ansicht fest, daß ihre Moleküle, wie die des Wassers, 2 Volum Gas entsprechen, beantwortete aber die Frage:

„mais est-ce à dire que deux volumes sont toujours synonyme de molécule?"

in folgender Weise:

„Logiquement on ne conçoit pas la necéssité de cette synonymie. Il y a des molécules à 1, à 2, à 4 volumes. L'expérience est entièrement

[1]) d. h. SO_4H_2.

[2]) Compt. rend. de Laurent et Gerhardt pour 1851, S. 129.

favorable à cette conclusion $PCl_3 = 2$ volumes et celle de $PCl_5 = 4$ vol.; $NH_3 = 2$, $ClH = 2$ et $NH_3, ClH = 4$ vol. Ici il y a inégalité entre les volumes."

Vor allem hebt er aber die Schwefelsäure hervor, um die es ihm in dieser Abhandlung besonders zu tun war, da er in derselben, wie auch früher, die Ansicht entwickelt und verteidigt hat, daß sie eine zweibasische Säure sei:

„J'admets que l'acide sulfurique est bibasique, SO_4H_2, et cependant d'après les expériences de M. Bineau, cette formule correspond à quatre volumes."

Der Ausweg aus dieser Schwierigkeit, auf den Bineau hingewiesen hatte, erschien ihm wohl nicht zulässig und durch keine derartigen Tatsachen gerechtfertigt, wie er sie aus dem Verhalten der gechlorten Ester zugunsten des Zerfallens des Perchlormethyläthers angeben konnte. Interessant ist es darauf hinzuweisen, daß seine Notiz, *sur la densité de vapeur de l'éther méthylique perchloré* in demselben Band einige Seiten vor der Abhandlung *sur la basicité des acides* veröffentlicht ist. Daß er in den obigen Sätzen sich so scharf gegen die Anwendung der Avogadroschen Regel auf alle Verbindungen aussprach, ist nach dem Zweck der ganzen Abhandlung offenbar aus dem Bestreben hervorgegangen, jeden Einwand gegen seine Formel der Schwefelsäure zu beseitigen. In seinem großen und epochemachenden Werk, *Traité de chimie organique*, ist er hierauf nicht zurückgekommen. Er führt jetzt als Beweis für die Formel SO_4H_2, außer den chemischen Gründen, die Dampfdichten der Ester und des Sulfurylchlorids an, ohne den Einwand, der aus der Dichte der Säure im Dampfzustand sich ergeben hatte, zu besprechen. Dieser blieb freilich noch bestehen und Laurent hat in seinem letzten Werk, *Méthode de Chimie*, welches 1854, ein Jahr nach seinem Tode, erschien, die anomalen Dampfdichten noch als Ausnahmen aufgefaßt, die ihn daher zu einer Beschränkung der Regel, daß das Gewicht der Moleküle auf zwei Volum zu beziehen ist, veranlaßten:

Pour lever cette difficulté, je propose de modifier la règle de M. Gerhardt de la manière suivante: Pour déterminer le poids des molécules, il faut en prendre 2 volumes, à moins que la formule n'offre des nombres fractionnaires; dans ce cas, on prend 4 volumes." [1])

[1]) Seite 102.

In diesem Werk ist Laurent aufs Wärmste für das Gerhardtsche System der Formeln und Atomgewichte eingetreten, welches er vollständig angenommen hat, wie auch Gerhardt seines Freundes Ansichten über die Moleküle der Elemente annahm. Um recht verständlich zu machen, daß diese in analoger Weise wie die Verbindungen zusammengesetzt sind, hat Gerhardt in seinem *Traité* das Chlor im freien Zustand als *chlorure de chlore* und das Wasserstoffgas als *hydrure d'hydrogène* bezeichnet. Beide Chemiker haben die Zusammensetzung aller Metalle sowie auch ihre Wertigkeit dem Wasserstoff entsprechend aufgefaßt und so die Formeln K_2, Ca_2 Zn_2 usw. für die Moleküle der Elemente und K_2O, Ca_2O, Hg_2O für die Oxyde angenommen. Sie haben hierbei das Gesetz von Dulong und Petit nicht in Betracht gezogen, mit dem die von ihnen gewählten Atomgewichte nicht in Einklang stehen. In welcher Weise daher Gerhardts Atomgewichte zu ändern sind, um eine Übereinstimmung in dieser Beziehung zu erzielen, haben erst einige Jahre später Cannizzaro und Marignac gezeigt.

In dem beschreibenden Teil des in den Jahren 1853 bis 1856 in vier Bänden erschienenen *Traité de chimie organique*[1]) hat Gerhardt seine eigenen Atomgewichte nicht den Formeln zugrunde gelegt, sondern dieselben erst in dem Kapitel *Généralités*, im vierten Band wieder zu Ehren gebracht. Es ist bezeichnend für die damals in der Chemie und speziell in Frankreich herrschenden Ansichten, daß er es nicht wagte, in einem Lehr- und Handbuch eine andere wie die gebräuchliche Schreibweise nach Äquivalenten zu benutzen. Er sagt zwar in der Einleitung:

„J'ai fait le sacrifice de ma notation, pour m'en tenir aux formules anciennes, afin de mieux démontrer par l'exemple combien l'usage de ces dernières est irrationnel, et de laisser au temps le soin de consacrer une réforme que les chimistes n'ont pas encore généralement adoptée,"

doch dürfte die Antwort, welche er später Pebal mündlich auf die Frage gab, warum er die viel klarere Darstellung im ganzen Werk nicht durchgeführt habe: „Dann hätte Niemand

[1]) In deutscher Übersetzung 1854—1857 veröffentlicht.

mein Buch gekauft", wohl dem eigentlichen Beweggrund entsprechen.[1])

Genau so wie es seinem Freunde Laurent ergangen ist, hat er das Erscheinen des Bandes, in dem seine theoretischen Ansichten im Zusammenhang entwickelt sind, nicht mehr erlebt. Am 19. August 1856 ist er nach viertägigem Kranksein einer akuten Peritonitis zwei Tage vor seinem 40. Geburtstag erlegen. Glücklicherweise war das Manuskript zum vierten Band des Lehrbuchs vollständig vollendet. Den 40 Jahre älteren Avogadro[2]) hat er nur um etwas mehr wie einen Monat überlebt.

Jüngere Chemiker und vor allem Cannizzaro und Kekulé übernahmen die Erbschaft, welche er hinterlassen hatte. Beide hatten zu Beginn der fünfziger Jahre, als der Umschwung von den älteren Ansichten zu den neueren seinen Anfang nahm, sich einige Zeit in Paris aufgehalten. Cannizzaro hatte 1851 und 1852 die Vorlesungen von Regnault am Collège de France besucht, in denen dieser seine Versuche über spezifische Wärme mitteilte und diskutierte, und wurde durch dieselben vollständig von der Richtigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit überzeugt. Aber gleichzeitig hat er sich eifrig mit Gerhardts Anschauungen beschäftigt und die große Klarheit, welche durch dessen Reform die organische Chemie erlangte, voll gewürdigt. Er hat dies bei der Feier seines 70. Geburtstages in seiner schönen Dankrede näher entwickelt.[3])

Auch für Kekulé wurde sein Aufenthalt in Paris von großem Wert; er hatte Gerhardt persönlich kennen gelernt, ist in ein freundschaftliches Verhältnis zu ihm getreten und hat manche noch nicht veröffentlichte Ansichten von ihm kennen gelernt.[4]) Anderthalb Jahre später trat dann Kekulé in London in einen regen Freundesverkehr mit Williamson. In Übereinstimmung mit diesen Beziehungen sehen wir, daß

---

[1]) Anmerkung von Lothar Meyer in Ostwalds Klassiker, Nr. 30, S. 56, zu der Übersetzung von Cannizzaros *Sunto*.

[2]) Avogadro war am 9. Aug. 1776 geboren und ist am 9. Juli 1856 gestorben.

[3]) Onoranze al Stanislao Cannizzaro, Roma 1896.

[4]) Ber. 23, 1307.

Cannizzaro seine Ansichten über die Molekulartheorie wesentlich auf physikalischer Grundlage aufbaute, während Kekulé hierbei in erster Linie von chemischen Gesichtspunkten ausgegangen ist. Aus verschiedenen Äußerungen beider Chemiker geht hervor, wie hoch sie das Verdienst Gerhardts für die richtige Erkenntnis der Ansichten über Molekül und Atom einschätzten.

Mendeljeff, welcher zu denen gehört, welche frühzeitig den Wert dieser Anschauungen erfaßten, bezeichnet in seinem Buche „Die Grundlagen der Chemie" die Molekulartheorie als die Hypothese oder das Gesetz von Avogadro und Gerhardt und hat dies in folgender Weise begründet[1]):

„Die Annahme, daß gleiche Volume der Gase und Dämpfe eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, wurde zuerst von Avogadro gemacht. Ampère griff zu derselben Hypothese, um die mathematisch-physikalischen Vorstellungen von den Gasen auf ein einfaches Prinzip zurückzuführen. Doch erst als Gerhardt in den vierziger Jahren dieselbe Hypothese auf die chemischen Erscheinungen anwandte und an einer Reihe von Reaktionen zeigte, daß die Körper in der Tat am einfachsten und unmittelbarsten in solchen Mengen reagieren, die im dampfförmigen Zustand gleiche Volume einnehmen, als er sodann dieser Hypothese eine exakte Form gab und wichtige Folgerungen aus derselben zog, gelangten die Ideen Avogadros und Ampères in der Wissenschaft zur Verbreitung."

Mit dem Jahre 1857 beginnt ein neuer wichtiger Zeitabschnitt in der Geschichte der Avogadroschen Theorie. Physikalisch-theoretische Untersuchungen haben ganz unabhängig von den älteren Arbeiten zu Gesichtspunkten geführt, die eine wesentliche Bestätigung der Ansicht bilden, daß die Moleküle der Elemente aus Atomen zusammengesetzt sind. Clausius ist in seiner berühmten Abhandlung, über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, zu folgenden Schlußfolgerungen gelangt[2]):

„Indem ich nach einem gemeinsamen Gesetze für die Volumverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht, als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publikum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung wert

---

[1]) Deutsche Ausgabe, Petersburg 1891, S. 333.

[2]) Pogg. Ann. 100, 353 (1857).

ist, glaube vorlegen zu dürfen. Ich nehme an, daß die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht und wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den einfachen Stoffen wirksam ist und daß auch in diesen mehrere Atome zu einem Molekül verbunden sind. Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall würde der sein, daß zwei Atome ein Molekül bilden."

Bezugnehmend auf die bei den Dampfdichtebestimmungen von Schwefel und Phosphor erhaltenen Resultate fügt er hinzu:

„Ich möchte doch an einen Umstand erinnern, der möglicherweise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, daß die Moleküle der einfachen Stoffe aus je zwei Atomen bestehen, zwar der einfachste, aber nicht der einzige mögliche ist."

Einem Auszug dieser Abhandlung, der in den Ann. Chim. Phys. erschien, hat Verdet[1]) die Anmerkung hinzugefügt:

„L'hypothèse de M. Clausius n'est pas nouvelle. Plusieurs chimistes ont déjà considéré le chlore et l'hydrogène, par exemple, comme des gaz à molécules doubles, et la formation de l'acide chlorhydrique comme une sorte de double décomposition, telle qu'une molécule d'hydrogène et une molécule de chlore donnent naissance à deux molécules d'acide chlorhydrique. M. Laurent dans sa Méthode de Chimie, et M. Gerhardt dans son Traité de Chimie organique, ont développé des idées de ce genre"

Nachdem Clausius sich Gerhardts Werk verschafft hatte, erkennt er die Richtigkeit von Verdets Anmerkung, sowie einer ähnlichen von Marignac bereitwilligst an:

„Es ist mir sehr lieb gewesen, durch die Anmerkungen von dem Vorhandensein dieser theoretischen Betrachtungen in Kenntnis gesetzt zu werden, und obwohl sich dadurch herausgestellt hat, daß meine Annahme weniger neu ist, als ich geglaubt hatte, so kann ich doch über ein Zusammentreffen mit so ausgezeichneten Forschern nur erfreut sein, zumal bei einem Gegenstand, welcher einerseits in so viele Gebiete eingreift, daß man auf sehr verschiedenen Wegen zu demselben Resultat gelangen kann und welcher anderseits noch so hypothetisch ist, daß jede neue Bestätigung erwünscht sein muß."[2])

Von großer Bedeutung wurde eine ebenfalls im Jahre 1857 veröffentlichte Abhandlung von Henri Sainte-Claire Deville[3]): *sur la dissociation ou la décomposition spontanée*

---

[1]) Ann. Chim. [3] **50**, 505 (1857).

[2]) In der Abhandlung über die Natur des Ozons, Pogg. Ann. **103**, 644 (2858).

[3]) Compt. rend. **45**, 857 (1857); Ann. Chem. **105**, 383 (1858).

des corps sous l'influence de la chaleur. Es ist dies die erste der Mitteilungen, welche dieses neue von Deville begründete Arbeitsgebiet betrifft. Er hat in derselben gezeigt, daß Körper, welche, wie Wasser, als gegen Hitze sehr beständig angesehen wurden, bei hinreichend hohem Erhitzen sich zerlegen, aber beim Erkalten wieder zurückbilden. Obwohl Deville immer ein Gegner der Avogadroschen Theorie gehlieben ist, so hat er durch seine Versuche wesentlich zur Annahme derselben beigetragen. Die Erklärung der anomalen Dampfdichten, auf welche zuerst Bineau hingewiesen hatte, erlangte jetzt größere Wahrscheinlichkeit. Sofort nach dem Erscheinen dieser Abhandlung hat Cannizzaro[1]) in einer Notiz mitgeteilt, daß die von Deville aufgefundenen Tatsachen ihn in dem schon länger gehegten Verdacht bestärkt hätten, daß die Zahlen, welche bei den Dampfdichtebestimmungen einiger Körper erhalten wurden, dem Gemisch ihrer Zersetzungsprodukte entsprächen. Er weist darauf hin, daß es bisher den Chemikern widerstanden hätte, anzunehmen, daß Ammoniak und eine Säure im Gaszustand miteinander gemischt bestehen können, ohne sich zu verbinden, daß aber die von Deville angeführten Tatsachen diesem Vorurteil den Boden entzogen hätten. So gelangt er, im Gegensatz zu der Ansicht von Gerhardt aus dem Jahre 1851, zu der Schlußfolgerung:

„Noi invece crediamo che non vi sia eccezione alla lege generale, che volumi eguali dei corpi aeriformi in eguali condizioni, contengono egual numero di molecole, e crediamo che le apparenti anomalie spariranno sottomesse ad un rigoroso esame.“ [2])

Fast gleichzeitig hat H. Kopp[3]), im Anschluß an die in den Annalen der Chemie veröffentlichte Übersetzung von Devilles Abhandlung, die anomalen Dampfdichten in gleicher Weise erklärt. Nachdem er darauf hingewiesen hat, daß Bineau es schon als wahrscheinlich angesehen habe, daß die Zahlen, welche er bei einigen Dampfdichtebestimmungen er-

---

[1]) Nuovo Cimento 6, 428 (1857). Ostwalds Klassiker, Nr. 30.

[2]) Ich glaube im Gegenteil, daß es keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetz gibt, nach welchem gleiche Volum gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, und daß die scheinbaren Anomalien bei einer strengen Prüfung verschwinden werden.“

[3]) Ann. Chem. 105, 394 (1858).

hielt, nicht den unzersetzten Körpern entsprechen und daß Gerhardt angenommen habe, der Perchlormethyläther spalte sich beim Verflüchtigen, äußert er sich folgendermaßen: „In solchen Fällen, wo die Substanzen, in welche ein Körper bei höherer Temperatur zerfällt, bei niederer Temperatur wieder unter Bildung desselben Körpers zusammentreten, wird sich ein direkter Beweis, daß hier wirklich ein Zerfallen stattfinde, nur äußerst schwierig führen lassen. Doch ist es mindestens sehr wahrscheinlich gemacht, daß durch die Annahme eines solchen vorübergehenden Zerfallens die sog. ausnahmsweisen Kondensationen, die man jetzt noch für einige Verbindungen annimmt, sich sehr einfach erklären und beseitigen lassen."

Ebenfalls im Jahre 1858 ist August Kekulé in seiner klassischen Abhandlung über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs zu derselben Ansicht angelangt. Der Besprechung der von Adolf Baeyer kurz vorher entdeckten Zersetzung des Kakodyltrichlorids beim Erhitzen fügt er folgende Fußnote[1]) hinzu:

„Ein solches Zerfallen findet wahrscheinlich bei allen dem Typus $NH_3 + HCl$ zugehörenden Substanzen statt; wenigstens spricht die Dampfdichte des Salmiaks, des Phosphorchlorids usw. dafür, daß diese Körper nicht unzersetzt flüchtig sind, daß ihr Dampf vielmehr ein Gemenge zweier Dämpfe ist, die bei Temperaturerniedrigung sich wieder vereinigen, wie dies für das Tetraäthylammoniumjodid mit Sicherheit nachgewiesen ist."

Kekulé ist also nicht, wie die beiden anderen Forscher, von Devilles Abhandlung ausgegangen, sondern von dem Verhalten solcher Körper, die, wie das Chlorammonium, durch direkte Aneinanderlagerung zweier Moleküle entstehen und die er als additionelle Verbindungen bezeichnete. Diese drei Abhandlungen sind, wie aus den Erklärungen von Cannizzaro[2]) und Kopp[3]) hervorgeht, vollkommen unabhängig voneinander verfaßt worden.

Daß es möglich ist, experimentell die Richtigkeit der obigen Ansicht zu beweisen, wurde zuerst durch Pebal ge-

---

[1]) Ann. Chem. 106, 143 (1858).
[2]) Nuovo Cimento, Vol. VIII, 71 (1858).
[3]) Ann. Chem. 106, 143 (Anmerkung).

zeigt. Darüber soll weiter unten berichtet werden. Wenn auch die drei oben genannten Forscher in Betreff der Art und Weise, wie die anomalen Dampfdichten aufzufassen sind, vollkommen übereinstimmen, so zeigt sich doch in ihren Veröffentlichungen ein charakteristischer Unterschied. Kopp und Kekulé begnügen sich damit, die Dampfdichten, welche auch diejenigen, welche die Avogadrosche Hypothese nicht als ein allgemein gültiges Gesetz ansahen, als ungewöhnlich bezeichneten, in befriedigender Weise zu erklären. Cannizzaro ist aber sofort einen Schritt weiter gegangen, indem er hervorhebt, daß diese Hypothese jetzt mit keiner Tatsache mehr im Widerspruch stehe. Noch bestimmter spricht er dies wenige Monate später in der für die Entwicklung der theoretischen Ansichten so überaus wichtigen Abhandlung: *Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nelle R. Università di Genova*[1]) aus. In diesem „Sunto" (Auszug) entwirft er in präziser und klarer Weise ein Bild, wie er in seinen Vorlesungen über theoretische Chemie die Begriffe von Molekül und Atom entwickelt. Er charakterisiert auf der ersten Seite seinen Standpunkt folgendermaßen[2]):

„Io credo che i progressi della scienza, fatti in questi ultimi anni, abbiano confermato l'ipotesi di Avogadro, di Ampère et di Dumas sulla simile costituzione dei corpore allo stato aeriforme, cioè che volumi eguali di essi, sieno semplici, sieno composti, contengono l'egual numero di molecole; non però l'egual numero di atomi." —

Per condurre i miei allievi al medesimo convincimento che io ho,

---

[1]) Nuovo Cimento 7, 321 (1858), Ostwalds Klassiker Nr. 30 (1891).

[2]) „Ich glaube, daß die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte der Wissenschaft die Hypothese von Avogadro, Ampère und Dumas über die ähnliche Beschaffenheit im Gaszustand bestätigen, das heißt, daß gleiche Volum derselben, mögen sie einfach oder zusammengesetzt sein, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, aber nicht eine gleiche Anzahl von Atomen. — Um meine Schüler zu derselben Überzeugung zu führen, habe ich sie denselben Weg einschlagen lassen, auf welchem ich zu ihr gelangt bin, nämlich den der historischen Untersuchung der chemischen Theorien. In meiner ersten Vorlesung begann ich zu zeigen, wie aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase und des Gay-Lussacschen Gesetzes über das Verhältnis des Volumens der Verbindungen und ihrer Bestandteile jene Hypothese fast von selbst entsprungen ist, welche zuerst von Avogadro und kurz nachher von Ampère verkündigt wurde."

gli ho voluti porre sulla medesima strada per la quale io ci sono giemto, cioè per l'esame storico delle teorie chimiche.

Incominciai dunque della prima lezione a dimostrare come dall' esame delle proprietà fisiche dei corpi aeriformi e della legge di Gay-Lussac, sui rapporti di volume tra i componenti e i composti, scaturi quasi spontanea l'ipotesi sopra ricordata, che fu la prima volta annunziata da Avogadro e poco dopo da Ampère."

In diesem Satz ist zum ersten Male darauf hingewiesen, daß es Avogadro war, der jene Hypothese zuerst aufgestellt hat. Wie sehr dies auch bei seinen Landsleuten vergessen war, zeigt der ihm gewidmete Nachruf[1]), welcher in dem von Matteucci und Piria redigierten Nuovo Cimento erschienen ist. Verschiedene seiner wissenschaftlichen Publikationen und sein Lehrbuch der Physik sind erwähnt, aber auf keine seiner Abhandlungen über die Molekulartheorie ist hingewiesen. Auch in einer ein Jahr später durch Piria[2]) veröffentlichten Abhandlung, in der dieser in Übereinstimmung mit Gerhardt die Ansicht bespricht, daß die Moleküle der Elemente aus zwei Atomen bestehen, zitiert er Avogadro nicht. Cannizzaro gebührt das Verdienst, durch seinen *Sunto* den Namen Avogadro zu Ehren gebracht zu haben. In dieser Abhandlung bezeichnet er die Molekulartheorie meist als Hypothese und zuweilen als Theorie von Avogadro und Ampère, in dem schon oben zitierten Vortrag (1875) aber auch an einigen Stellen als Theorie von Avogadro und Clausius.

In außerordentlich klarer Weise hat Cannizzaro die Hypothese selbst wie alle Folgerungen, die sich aus derselben ergeben, entwickelt. Die Molekulargewichte bezieht er auf Wasserstoff gleich 2, was mit dem System von Gerhardt, Wasserdampf gleich 18, übereinstimmt. Er bezeichnet es als einen Irrtum, daß man früher die Wahl der Atomgewichte aus den Dampfdichten der Elemente in freiem Zustand herleiten wollte, statt aus den Dampfdichten und der Zusammensetzung ihrer Verbindungen.

Aus den wenigen Tatsachen, welche vorlagen, schloß er, daß ein Element in seinen allotropischen Zuständen verschiedene Molekulargewichte haben kann. Für den Schwefel

[1]) Nuovo Cimento 3, 473 (1856).
[2]) Nuovo Cimento 6, 24 (1857).

kam nur die in dem Traité de chimie von Malaguti enthaltene Angabe in Betracht, daß Bineau das spez. Gewicht des Schwefeldampfes bei 1000° = 2,218 gefunden habe; für Ozon hatten Andrews und Tait, 1857, aus ihren Versuchen geschlossen, daß dieses viermal dichter sei wie der gewöhnliche Sauerstoff. Unter dem Vorbehalt, daß diese Angaben noch einer Bestätigung bedürfen, nahm Cannizzaro für Schwefel unter 1000° die Formel S_6, für über 1000° aber S_2, und für Ozon O_3 an.[1])

Für Quecksilber hat er die Ansicht von Gaudin adoptiert, daß die Moleküle nur aus einem Atom bestehen, und daß also dessen Atomgewicht doppelt so groß anzunehmen sei, wie es damals allgemein geschah. Zugunsten hierfür sprächen die Formeln der beiden Chloride des Quecksilbers wie auch einige organische Verbindungen. Ausführlich bespricht er dann die spezifische Wärme dieses Metalles und seiner Verbindungen. Er gelangt so zu dem wichtigen Ergebnis, daß es möglich ist, die Atomgewichte, welche sich aus der Avogadroschen Hypothese ergeben, mit jenen, welche dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechen, in Übereinstimmung zu bringen.

Sowohl bei der Annahme der Gmelinschen Äquivalente wie der Atomgewichte von Gerhardt war diese Übereinstimmung nicht vorhanden. Für die meisten Metalle war das Produkt von Atomgewicht und spezifischer Wärme gleich 3 bis 3,3 und für die anderen etwa 6 bis 6,6. Nimmt man für Quecksilber das Atomgewicht 200 an, so ist die Wärmekapazität gleich 6,4 und stimmt mit derjenigen von Silber, Kalium und Natrium überein. Cannizzaro schlug daher vor, für alle Metalle die Atomgewichte so zu wählen, daß für die Wärmekapazitäten sich ein Wert von 6 bis 6,6 ergibt. Er verdoppelte daher für die Metalle, welche wir jetzt als mehratomige bezeichnen, die Gerhardtschen Atomgewichte. Auf die Resultate der organischen Chemie Bezug nehmend hat dann Cannizzaro zugunsten der Ansicht, daß die Metalle Quecksilber, Kupfer, Zink, Magnesium, Calcium usw. zwei-

[1]) Deville u. Troost fanden 1859 die Dampfdichte des Schwefels schon beim Siedepunkt des Cadmiums, also bei 770°, zu 2,2. Daß die Dichte des Ozons der Formel O_3 entspricht, hat L. Soret 1864 ermittelt.

wertig sind, dieselben mit den Radikalen Äthylen und Propylen verglichen. Dabei hat er besonders betont, daß ein Volum Quecksilberdampf mit dem gleichen Volum Chlor sich zu einem Volum Quecksilberchlorid verbindet, also genau so wie es bei der Bildung von Äthylenchlorid aus Äthylen und Chlor der Fall ist. Er vermutete daher, daß die Moleküle aller zweiwertigen Metalle nur aus einem Atom bestehen; für die einwertigen Metalle hielt er aber, bis zum Beweis des Gegenteils, es für wahrscheinlich, daß die Moleküle, nach Analogie mit dem Cyan, Kakodyl und den Alkoholradikalen, aus zwei Atomen gebildet sind. Noch war freilich von keinem anderen Metall wie Quecksilber die Dampfdichte bekannt. In dem folgenden Jahre erhielten Deville und Troost bei ihren wichtigen Dampfdichtebestimmungen, welche sie in Porzellankolben ausführten, die es ihnen erlaubten, bis zu 1000° zu gehen, für den Kadmiumdampf einen Wert, welcher zeigte, daß die Moleküle dieses Metalles in der Tat aus einem Atom bestehen. Von flüchtigen Metallverbindungen konnte Cannizzaro diejenige des Zinkäthyls zugunsten seiner Ansicht anführen.

So wurde die Reform der Atomgewichte, welche Gerhardt begonnen hatte, durch Cannizzaro verbessert, und bewirkt, daß sie im Laufe der folgenden Jahre immer mehr Anhänger gewann, wodurch auch zugleich die Anerkennung der Avogadroschen Theorie gefördert wurde.

Übereinstimmend mit Cannizzaro hat genau zu derselben Zeit Marignac[1]) sich über den Wert der Dampfdichten wie auch des Dulong-Petitschen Gesetzes für die Ermittelung der Atomgewichte bei der Besprechung der Formel der Kieselsäure geäußert:

„La preuve la plus forte que l'on puisse invoquer à l'appui de la formule SiO_2 est tirée des densités de vapeur du fluorure et du chlorure de silicium."

Er hat dann durch seine Untersuchung der Fluorsilicate ausschlaggebende chemische Beweise für dieselbe gefunden und, indem er auf die Ideen von Laurent und Gerhardt hinweist, sich für das Atomgewicht 28 für Silicium entschieden.

[1]) Bibl. univ. Archives, 2, 89 (1858); Oeuvres complets de Gallisard de Marignac I, 579.

Aber auch er bezeichnet, wie Cannizzaro, es als Inkonsequenz, daß Gerhardt allen Metalloxyden die Formel M_2O gegeben habe.

„Un atome d'oxygène équivaut, suivant Gerhardt lui-même, à deux atomes de chlore; pourquoi ne serait-il pas de même parmi les métaux, et un atome de baryum, de strontium on de plomb ne serait-il pas l'équivalent de deux atomes de potassium, d'argent ou d'hydrogène. Les considérations fondées sur les chaleurs spécifiques des corps simples et sur l'isomorphisme ne me paraissent laisser aucun doute sur la nécessité d'admettre ces relations."

Während Cannizzaro bei der Feststellung der Atomgewichte und der Formeln in erster Linie die physikalischen Eigenschaften, Dampfdichte und spezifische Wärme, in Betracht gezogen hat, ist Kekulé in der 1859 erschienenen Einleitung zu seinem vortrefflichen Lehrbuch der organischen Chemie in Übereinstimmung mit Gerhardt und Laurent von chemischen Betrachtungen ausgegangen. So sagt er zu Anfang des theoretischen Teils: [1])

„Von ausnehmender Wichtigkeit für die Chemie ist die Bestimmung der relativen Größe der Massenteilchen, die bei chemischen Metamorphosen als unteilbar erscheinen. — Um nun die Atomgröße und die Molekulargröße der Elemente und der Verbindungen mit einiger Wahrscheinlichkeit herleiten zu können, ist es nötig, eine sehr große Anzahl von Verbindungen und eine sehr große Anzahl chemischer Metamorphosen der Betrachtung und Vergleichung zu unterziehen."

Die Molekulargröße des Chlors Cl_2 begründet er aus den Reaktionen dieses Elements auf andere Körper, wobei

„niemals weniger als zwei Atome in Wirkung treten, und wenn mehr als zwei Atome Chlor einwirken, die Anzahl der Chloratome stets eine paare ist."

Ebenso zeigt er, daß Bildung und Verhalten des freien Cyans der Formel C_2N_2 entsprechen, was damals noch nicht allgemein angenommen wurde. Erst in dem Kapitel über die Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften (Seite 232) zieht er die Teilchen, welche er als physikalische Gasmoleküle bezeichnet, in Betracht. Er geht dabei, wie er hervorhebt, von der einfachsten und nach allen physikalischen Eigenschaften der Gase wahrscheinlichsten An-

[1]) Band 1, S. 97—103.

nahme aus, daß bei allen Gasen in gleich großen Räumen gleichviel dieser Teilchen enthalten sind.

„Wenn man die nach früher mitgeteilten Betrachtungen festgestellten chemischen Molekulargewichte vergleicht mit den spezifischen Gewichten derselben Körper in Dampfform, so findet man, daß beide für nahezu alle, und namentlich alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen, deren Molekulargröße sich durch chemische Betrachtungen mit einiger Sicherheit feststellen läßt, identisch sind."

Er kommt dann zu dem Schluß: „daß die chemischen Moleküle mit den physikalischen Gasmolekülen identisch sind" und also „gleiche Volume gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl chemischer Moleküle enthalten".

In seiner Rektoratsrede[1]) spricht er sich 1878, auf die damalige Zeit zurückblickend, über die beiden Wege, welche zur Bestimmung der Molekulargewichte geführt haben, in folgender Weise aus:

„Nachdem Avogadros Hypothese über die Natur der Gase zur Anerkennung gekommen war und man somit aus den spezifischen Gewichten der Gase die relativen Gewichte der Gaspartikeln herleiten konnte; nachdem man anderseits kennen gelernt hatte, durch chemische Betrachtungen die relativen Gewichte der chemischen Moleküle festzustellen, da ergab sich, daß beide Werte zusammenfallen, und man kam so zu der ihrer Einfachheit wegen ohnedies wahrscheinlichen, aber doch vorher nicht notwendigen Vorstellung, daß die Gaspartikeln mit den chemischen Molekülen identisch seien, daß also die Wärme die Materie bis zu den chemischen Molekülen zu zerstäuben vermag."

Da Cannizzaros *Sunto* in keine andere Zeitschrift übergegangen war und auch der Jahresbericht der Chemie für 1858 kein genügendes Bild von seinem Inhalt geliefert hatte, so wurde diese Abhandlung anfangs kaum bekannt. Daß dies sich änderte, ist dem denkwürdigen Chemiker-Kongreß[2]) zu verdanken, der infolge der Initiative von Kekulé im September 1860 in Karlsruhe zusammentrat. Cannizzaro

---

[1]) August Kekulé: Die wissenschaftlichen Leistungen der Chemie. Bonn 1878, Seite 17.

[2]) Karl Engler: Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie (Karlsruhe 1892). In dieser interessanten Schrift ist die Genesis und der Verlauf des Kongresses ausführlich beschrieben und sind die Namen aller Teilnehmer angegeben. Siehe auch E. von Meyer: Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860. Dies. Journ. [2] 83, 182 (1811).

hat auf demselben mit Feuereifer und großer Beredsamkeit die von ihm als richtig erkannten Ansichten entwickelt und vertreten und folgenden Antrag gestellt:

„Ich schlage vor, das System Gerhardts anzunehmen und dabei die als notwendig erkannten Veränderungen der Atomgewichte einer Reihe von Metallen zu berücksichtigen."

Obwohl seine Rede allgemeinen Anklang fand und Kekulé und Strecker für ihn eingetreten waren, kam es zu keinem Beschluß. Dumas hatte sich mit der Fassung nicht einverstanden erklärt und wollte nur auf die Atomgewichte von Berzelius zurückgehen. Resultatlos blieben aber die Beratungen nicht; sie wirkten, wie sich bald zeigte, außerordentlich anregend. Auf diesem Kongreß erfuhren wohl fast alle Teilnehmer zum ersten Male, daß es Avogadro war, der zuerst die Hypothese, welche noch häufig als die Ampèresche bezeichnet wurde, aufgestellt hatte. Von großer Wichtigkeit war es, daß Cannizzaro am Schluß der Sitzungen Sonderabdrücke seines *Sunto* verteilen ließ. Begeistert hat später Lothar Meyer[1]) den Eindruck geschildert, welchen diese Schrift auf ihn machte:

„Ich las sie wiederholt auch zu Hause und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigsten Streitpunkte verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden und das Gefühl ruhigster Sicherheit trat an ihre Stelle. Wenn ich einige Jahre später etwas für die Klärung dsr Sachlage und die Beruhigung der erhitzten Gemüter habe beitragen können, so ist das zu einem nicht unwesentlichen Teil der Schrift Cannizzaros zu danken."

Derselbe Einfluß zeigt sich dann sehr bald in verschiedenen Publikationen. Kekulé, der im Anfang seines Lehrbuchs noch für alle Metalle die Gerhardtschen Atomgewichte benutzte, hat in der 1861 erschienenen Schlußlieferung des ersten Bandes die Atomgewichte von Quecksilber, Zink, Zinn und Blei doppelt so groß angenommen wie vorher. Für den Übergang der älteren Ansichten zu den neuen ist H. Kopps zweite Auflage der theoretischen Chemie (1863) charakteristisch. In dem größten Teil sind noch die Gmelinschen Äquivalente beibehalten und dann im Schlußkapitel die neueren Ansichten über Molekulargewicht, Atomgewicht und Äquivalent nach

[1]) Ostwalds Klassiker, Nr. 30, S. 59.

der Avogadroschen Hypothese und dem Gesetz von Dulong und Petit in klarer Weise entwickelt. Da Kopp überhaupt keine Eigennamen anführt, so ist auch der von Avogadro nicht erwähnt.

Diesem ist dann in der schönen Schrift von Lothar Meyer „Die modernen Theorien der Chemie", welche 1864 erschienen ist, volle Gerechtigkeit erfahren. In derselben wird zum ersten Male die Molekularhypothese ausschließlich nach dem Namen desjenigen Forschers, der sie zuerst aufstellte, als Avogadrosche Hypothese bezeichnet. In der späteren Auflage benutzt er aber meist den Ausdruck Avogadrosche Regel. Lothar Meyers Werk, welches in der Folge sich immer mehr zu einem Lehrbuch der theoretischen Chemie entwickelte und auch ins Französische und Englische übersetzt wurde, hat in hohem Maße zum Verständnis und zur Anerkennung der Avogadroschen Theorie beigetragen. Auch ist es demselben in erster Linie zu verdanken, daß man nach und nach dazu kam, diese Theorie nur als die Avogadrosche zu bezeichnen. A. Würtz, der in Frankreich an der Spitze der Chemiker stand, welche die neuen Ansichten adoptierten und der sie aufs erfolgreichste durch seine Publikationen förderte, hatte in den vortrefflichen und elegant geschriebenen: *Leçons de Philosophie chimique* (1864) noch von der *Loi d'Ampère* gesprochen, und erst in späteren Publikationen die Molekulartheorie als *loi* oder *théorie d'Avogadro et d'Ampère* bezeichnet und endlich den letzteren Namen ganz weggelassen.

Ehe jene drei Werke publiziert wurden, hatten einige andere Teilnehmer an dem Karlsruher Kongreß es unternommen, auf experimentellem Wege die recht wahrscheinlichen, aber doch noch hypothetischen Erklärungen der anomalen Dampfdichten zu beweisen. L. von Pebal[1]) war der erste, dem dies gelang, und zwar für den Dampf von Salmiak. Von den beiden Wegen, welche Bunsen in seinen gasometrischen Methoden angegeben hatte, um zu entscheiden, ob ein Gas einheitlich ist oder aus einem Gemenge besteht, d. h. durch Absorption oder durch Diffusion, kam aus nahe liegenden Gründen die Absorption nicht in Betracht. Pebal hat

[1]) Ann. Chem. 123, 199 (1862).

daher versucht, das zweite Verfahren, welches Bunsen nur für eigentliche Gase im Auge hatte, für Dämpfe anzuwenden. Indem er den Dampf des Salmiaks in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch einen Asbestpfropf diffundieren ließ, beobachtete er, daß das Gas auf der einen Seite des Asbests sauer, auf der anderen alkalisch reagiert.

Von demselben Prinzip ausgehend, konnten J. A. Wanklyn und J. Robinson[1]) nachweisen, daß der Dampf der Schwefelsäure aus Anhydrid und Wasser besteht. Sie ließen die Dämpfe aus einen Glaskolben, der in einem Luftbad erhitzt wurde, in einem zweiten Kolben diffundieren, durch den ein langsamer Strom von trockener Kohlensäure oder eines anderen Gases geleitet wurde. Im Kolben blieb rauchende Schwefelsäure zurück, die zum Teil krystallisiert war. In gleicher Weise zeigten sie, daß das Phosphorchlorid beim Erhitzen sich in Phosphorchlorür und Chlor zerlegt.

Die Abhandlung von Pebal veranlaßte eine Reihe von Publikationen, die seine Schlußfolgerung zu bekämpfen suchten und darauf solche, aus denen zweifellos hervorging, daß sie richtig ist. Deville[2]), statt in derselben eine schöne Anwendung seiner Entdeckung der Dissoziation zu sehen, erklärte sie für unrichtig und suchte sie durch einen ingeniösen Versuch zu widerlegen. Er hatte beim Zusammenleiten von Chlorwasserstoff und Ammoniak, welche beide auf 350° erhitzt waren, eine Temperaturerhöhung bis auf 395° beobachtet und schloß daraus, daß bei 350°, also bei einer Temperatur, bei welcher Salmiak sich im Dampfzustand befindet, Salzsäure und Ammoniak sich verbinden. Wanklyn[3]) hat dann diese Wärmeentwicklung dadurch erklärt, daß nach der von Deville selbst beobachteten Dampfdichte (= 1,01) noch ein Teil des Salmiaks unzersetzt ist, und daß also auch eben so viel Salzsäure und Ammoniak, d. h. 16 Prozent dieser Gase, sich bei 350° verbinden und dadurch ein Steigen der Temperatur bewirken. Ähnlich hat sich auch Lieben[4]) ausgesprochen.

---

[1]) Zeitschr. Chem. 6, 177 (1863).
[2]) Compt. rend. 56, 729 (1863).
[3]) Phil. Mag. [4] 29, 111 (1865).
[4]) Bull. soc. chim. [2] 3, 90 (1865).

Karl Than[1]) hat, um sich zu überzeugen, ob Salzsäure und Ammoniak bai 350° eine Wirkung auf einander ausüben, beide Gase auf diese Temperatur erhitzt. Der Chlorwasserstoff befand sich in einer dünnwandigen Glasröhre innerhalb einer zweiten Röhre, welche das Ammoniak enthielt. Durch Zerbrechen der ersteren wurde die Mischung der beiden Gase bewirkt. Eine erhebliche Änderung des Volums trat nicht ein. Thaun schloß daraus, daß der Salmiakdampf bei 350° keine chemische Verbindung, sondern bloß ein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak ist. Diese Ansicht fand eine weitere wichtige Bestätigung durch die Bestimmung der Verflüchtigungswärme des Salmiaks. Marignac[2]), der nach der Veröffentlichung von Devilles Versuchen diesen eine so große Wichtigkeit beilegte, daß er an der Allgemeingültigkeit von Avogadros Hypothese irre wurde:

„Il paraît impossible de considérer comme absolu le principe de l'égalité de volume, à l'état gazeux, des molécules des corps composés,"

unternahm es bald darauf, durch eigene Versuche sich zu überzeugen, ob der Salmiak beim Verdampfen sich zersetzt. Aus denselben ergab sich, daß die Verflüchtigungswärme des Salmiaks sehr viel größer ist, wie die anderer Körper, und daß die gefundenen Werte fast genau mit der Verbindungswärme von Ammoniak und Salzsäure übereinstimmen. Marignac schließt daraus:[3])

„Je crois pouvoir conclure de ce travail qu'il est excessivement probable que le sel ammoniac est, en grande partie au moins, décomposé lorsqu'il se volatilise."

Horstmann[4]) ist in einer Untersuchung der Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks zu demselben Resultat und derselben Schlußfolgerung gelangt.

Marignac hat in der erwähnten Abhandlung ferner nachgewiesen, daß die latente Verflüchtigungswärme der Schwefelsäure annähernd mit der Verbindungswärme von Anhydrid und Wasser übereinstimmt, was der Ansicht, daß die Schwefelsäure sich beim Vergasen zerlegt, einen großen Grad

[1]) Ann. Chem. 131, 129.
[2]) Bibl. Univ. Archives 18, 17 (1863); Oeuvres II, S. 149.
[3]) Bibl. Univ. Archives 33, 169 (1868); Oeuvres II, S. 402.
[4]) Ber. 2, 137 (1869); auch in Ostwalds Klassiker, Nr. 137.

von Wahrscheinlichkeit verleihe. Auch die Dampfdichte des Phosphorchlorids hat zu Diskussionen Veranlassung gegeben. Der Hauptgegner der Avogadroschen Hypothese, Deville, hat das Zerfallen dieser Verbindung beim Erhitzen anfangs bestritten, dann es aber zugegeben und selbst einen neuen Beweis dafür geliefert.[1]) Zwei Röhren, von denen die eine mit einem Gemisch gleicher Volume Chlor und Luft, die andere mit Phosphorchlorid gefüllt war, wurden zusammen erhitzt; in dieser zweiten Röhre wurde die Färbung in dem Maße intensiver, als die Temperatur zunahm, bis sie schließlich mit derjenigen des Gemisches von Chlor und Luft übereinstimmte.

So hat sich aus den experimentellen Untersuchungen mehrerer Forscher ergeben, daß diese drei klassischen Beispiele der anomalen Dampfdichten nicht im Widerspruch mit der Avogadroschen Hypothese stehen. Auch für andere Verbindungen konnten Beweise für das vorher nur aus den Dampfdichten gefolgerte Zerfallen gewonnen werden. Playfair und Wanklyn hatten schon 1861 aus ihren Bestimmungen des spezifischen Gewichts des Dampfes von Stickstoffdioxyd geschlossen, daß diese Verbindung bei niederer Temperatur wesentlich aus Molekülen N_2O_4, bei höherer aus NO_2 gebildet ist. Um dies zu beweisen, hatte Salet[2]) kolorimetrische Messungen ausgeführt, aus denen hervorgeht, daß die Verminderung der Dampfdichte mit der Zunahme der Färbung vollkommen parallel verläuft.

Würtz[3]) hatte für die aus Amylen und Chlorwasserstoff erhaltene und als *chlorhydrate d'amylène* bezeichnete Verbindung gefunden, daß die Dampfdichte bei 193° der Formel $C_5H_{11}Cl$ entspricht, aber bei 291° nur noch halb so groß ist. Beim Abkühlen blieb im letzteren Fall mehr wie ein Drittel der Chlorwasserstoffsäure unverbunden zurück. Würtz wies in der 1864 veröffentlichten Abhandlung darauf hin, daß dieser direkte Beweis für das bei der höheren Temperatur stattgefundene Zerfallen von großer Wichtigkeit für die Erklärung der sogen. anomalen Dampfdichten ist. Auch bei seinen

[1]) Compt. rend. **62**, 1157 (1866).
[2]) Compt. rend. **67**, 488 (1868).
[3]) Ann. chim. [4] **3**, 135 (1864).

Dampfdichtebestimmungen des *bromhydrate d'amylène*, $C_5H_{11}Br$, ergab sich eine ähnliche Beobachtung, nur war die Menge von Bromwasserstoff und Amylen, welche beim Abkühlen des hinreichend hoch erhitzten Bromhydrats sich nicht wieder vereinigten, viel geringer.

In den sechziger Jahren sind eine Reihe wichtiger Untersuchungen auf den verschiedenen Gebieten der Chemie ausgeführt worden, die sich auf die Avogadrosche Theorie stützen. So ist sie von Naumann, Horstmann und Salet den Berechnungen der Dissoziationsgröße aus den beobachteten Dampfdichten zu Grunde gelegt worden. Das von Cannizzaro in seinem *Sunto* vertretene System der Atomgewichte hatte auch den Boden vorbereitet, auf welchem es Mendelejeff und Lothar Meyer möglich war, das periodische System der Elemente aufzustellen. Mendelejeffs grundlegende Abhandlung über diese geniale wissenschaftliche Errungenschaft ist 1869 erschienen und gehört noch demselben Jahrzehnt an, in dem die neuen Ansichten über Molekül und Atom zur allgemeinen Anerkennung gelangten.[1])

Auf allen Gebieten der Chemie, auf denen die Avogadrosche Hypothese in Betracht gezogen werden konnte, hatte sie sich an dem Prüfstein der Erfahrung überall bewährt und gegen Ende der sechziger Jahre jenen Grad von Gewißheit erlangt, auf welchen Ampère 1814 in seinem Brief an Berthollet als einen vielleicht später erreichbaren hingewiesen hatte. Dem oben zitierten Satz:

(le nombre des particules est dans cette supposition proportionel au volume des gaz),

hatte er den folgenden hinzugefügt:

„Quelles que soient les raisons théoriques qui me semblent l'appuyer, on peut ne la considérer que comme une hypothèse; mais en comparant les conséquences qui en sont une suite nécessaire avec les phénomènes ou la propriété que nous observons, si elle s'accorde avec tous les résultats connus de l'expérience, si l'on en déduit des conséquences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en physique la certitude."

---

[1]) Walden hat in dem Nekrolog auf Mendelejeff die Genesis des periodischen Systems ausführlich behandelt. Ber. 41, 4737 (1908).

Übereinstimmend hiermit sagt Lothar Meyer 1872 am Schluß der zweiten Auflage seiner Schrift, die modernen Theorien der Chemie:

„Seit die Schlußbetrachtungen zur ersten Auflage geschrieben wurden, hat die Entwicklung der theoretischen Chemie einen wesentlichen Schritt vorwärts getan. Die damals noch bestrittenen oder doch nicht ausdrücklich anerkannten Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit sind als die Grundlagen der Atomgewichtsbestimmung allgemein anerkannt worden; die Gmelinschen sog. Äquivalente sind aus der Literatur verschwunden."

Auch im Jahresbericht der Chemie, in welchem an Stelle der vorher ausschließlich benutzten Äquivalente seit 1863 beide Systeme von Atomgewichten neben einander, entsprechend der Schreibweise der Autoren, wiedergegeben sind, wurden seit 1873 nur noch die mit den neueren Ansichten übereinstimmenden gebraucht.

Eine schöne Bestätigung der aus der Molekulartheorie hergeleiteten Folgerung, daß die Moleküle des Quecksilbers einatomig sind, verdankt die Wissenschaft den Untersuchungen von Kundt und Warburg[1]) über die spezifische Wärme des Quecksilbergases. Das gefundene Resultat stimmt genau mit dem nach der mechanischen Theorie der Wärme für ein aus einatomigen Molekülen bestehendes Gas berechneten überein.

So erschien die Theorie von Avogadro mehr denn je aufs sicherste durch alle Erfahrungen begründet. Trotzdem sollte sie nochmals der Gegenstand eines in vielen Sitzungen der Académie des Sciences in Paris in den Jahren 1877 bis 1880 mit großem Scharfsinn, aber auch großer Hartnäckigkeit durchgefochtenen Streites werden. Alexander Naumann hatte in einer kurzen Abhandlung über Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme mitgeteilt, daß die Dampfdichte desselben bei 100°, sowie auch schon bei 78° einen Wert liefert, der genau mit der für ein vollständiges Zerfallen in Chloral und Wasser berechneten Dichte übereinstimmt.[2]) Er schloß daraus, daß Chloralhydrat nicht unzersetzt in Gasform

[1]) Ber. 9, 822 (1876).

[2]) Dumas hat denselben Wert schon 1834 gefunden.

übergehen kann. Troost[1]) versuchte durch einen recht sinnreichen Versuch zu beweisen, daß diese Ansicht nicht richtig ist. In einem Hofmannschen Apparat für Dampfdichtebestimmungen hatte er Chloralhydrat auf 78° und auch auf 100° erwärmt und dann krystallisiertes Kaliumoxalat, $C_2H_4K_2 + H_2O$, eingeführt. Hierbei trat eine Volumzunahme ein, wie es der Fall ist, wenn man unter denselben Bedingungen das Salz in trockene Luft einführt, die aber nicht erfolgt bei feuchter Luft. Er schloß daraus, daß im Dampf von Chloralhydrat kein Wasserdampf vorhanden sein kann. Deville[2]), welcher diese Ansicht unterstützte, bezeichnete daher die Annahme der Allgemeingültigkeit der Avogadroschen Hypothese als eine übereilte. Infolge hiervon entwickelt sich eine nicht enden wollende Diskussion in den Sitzungen der Akademie, so daß die Zahl der Mitteilungen, Erwiderungen und Gegenerklärungen in den Comptes rendus fast vierzig beträgt. Würtz, als der in Frankreich hervorragendste Vertreter der *théorie atomique*, wie er die neuen Ansichten genannt hatte, hielt sich offenbar verpflichtet, den Streit durchzukämpfen, obwohl er ihn von Anfang an als einen überflüssigen ansah. In seiner Antwort auf Devilles Bemerkungen sagt er:[3])

„Notre éminent confrère a pris occasion d'un travail de M. Troost pour diriger une attaque en règle contre la loi d'Avogadro et d'Ampère."

Auch hat er kurz darauf an van't Hoff geschrieben:

„Avez-vous suivi dans le Compte rendu ma discussion avec Berthelot et Deville et n'est il pas triste d'avoir à soutenir de pareils combats pour une cause gagnée depuis 20 ans?"[4])

Bei einer Wiederholung der Versuche von Troost gelang es Würtz zu zeigen, daß, wenn beim Einführen des Oxalats keine hygroskopische oder eingeschlossene Feuchtigkeit in die Röhre gelangt, nur eine ganz unbedeutende Depression der

---

[1]) Compt. rend. 84, 708 (1877).
[2]) Compt. rend. 84, 711 (1877).
[3]) Compt. rend. 84, 977 (1877).
[4]) In einem Brief vom 26. Juni 1877; veröffentlicht in Jacobus Henricus van't Hoff von Ernst Cohen (S. 137).

Quecksilbersäule eintritt, der Chloraldampf sich also wie feuchte Luft verhält. Berthelot[1]), als einer von denjenigen, welche den Äquivalenten treu geblieben sind, nahm an der Diskussion teil und suchte vom thermochemischen Standpunkt aus zu beweisen, daß das Chloralhydrat unzersetzt in Gasform existiert. Aus den Verdampfungswärmen des Chloralhydrats, des Chlorals und des Wassers berechnete er, daß beim Vermischen der Dämpfe von Chloral und Wasser sich Wärme entwickeln müsse, also Verbindung eintrete. Würtz unternahm es, sofort experimentell zu ermitteln, ob dies der Fall ist, und gelangte zum Resultat, daß beim Vermischen von Chloral und Wasser in Dampfform keine Wärmeentwicklung auftritt. Die Art der Ausführung der Versuche wurde von Berthelot und Deville wiederholt bemängelt, so daß sich die Diskussionen bis ins Jahr 1880 hinzogen.

Inzwischen wurden von anderer Seite Versuche veröffentlicht, welche diese Streitfragen zur Entscheidung brachten. E. Wiedemann und R. Schulze[2]) benutzten die Diffusion des Dampfes von Chloralhydrat durch ein Asbestdiaphragma. Als Resultat ergab sich, daß dasselbe bei 100° dissoziiert ist. Engel und Moitessier[3]) haben aus Destillationsversuchen eines Gemenges von Chloralhydrat und Chloroform geschlossen, daß dabei das erstere sich spaltet. A. Naumann zeigte, daß man dies noch einfacher durch teilweises Destillieren von Chloralhydrat beweisen kann.[4]) Im übergegangenen Anteil war ein Überschuß von Chloral und im Destillationsrückstand ein Überschuß von Wasser vorhanden. Naumann schließt seine Mitteilung mit den die ganze Streitfrage richtig charakterisierenden Worten:

„Sonach wäre eine in letzter Zeit wieder einmal behauptete Ausnahme vom Avogadroschen Gesetz wiederum beseitigt, und zwar durch im Endergebnis übereinstimmende mehrseitige Uutersuchungen nach verschiedener Verfahrungsweise."

Würtz hat am Ende des Jahres 1879 in den Comptes

---

[1]) Compt. rend. 84, 1189 (1877).
[2]) Pogg. Ann. [2] 6, 293 (1879).
[3]) Compt. rend. 88, 285 (1879).
[4]) Ber. 12, 738 (1879).

rendus nochmals alle diese Beweisgründe vollständig zusammengestellt.

Einwände von irgend welcher Bedeutung wurden gegen die ausnahmslose Gültigkeit der Avogadroschen Theorie später nicht mehr gemacht. Dagegen haben neue experimentelle Untersuchungen ein reiches Material von Tatsachen geliefert, deren theoretische Deutung sich in befriedigender Weise aus der Molekulartheorie ergab. Victor Meyer, der sich die Aufgabe gestellt hatte, eine Methode für Dampfdichtebestimmungen aufzufinden, welche die Vorteile der Gay-Lussacschen und die der Dumasschen vereinigt, war es 1888 gelungen, ein neues Verfahren zu entdecken, welches mit Hilfe eines sehr sinnreich ausgedachten Apparats es möglich macht, mit sehr geringen Mengen Substanz und bei Temperaturen, welche über die von Deville und Troost angewandten noch hinaus gehen, die Versuche auszuführen. Auch besitzt seine Methode den namentlich für große Hitzgrade wichtigen Vorteil, daß für die Berechnung der Dampfdichten die Bestimmung der Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wird, nicht erforderlich ist. Diese neue Methode lieferte viele wertvolle Resultate, welche alle durch die Avogadrosche Theorie sich am einfachsten erklären lassen. Für das Jod, dessen Dampfdichte schon Dumas bestimmt hatte, ergab sich das interessante Resultat, daß bei hohen Temperaturen sich die Moleküle spalten und dann der Dampf überwiegend aus isolierten Atomen besteht. Auf dieses Ergebnis hat sich später Arrhenius in dem Brief bezogen, in dem er van't Hoff die erste Mitteilung von seiner kühnen Idee machte, daß die Kochsalzmoleküle in wäßriger Lösung dissoziiert sind:[1])

„Da i aber viel größer ist, so ist der natürliche Ausweg dies zu erklären, zu sagen, daß NaCl teilweise dissoziiert ist, ganz so wie man sagt, daß bei höherer Temperatur J_2 dissoziiert ist."

Im vorletzten Dezennium des vorigen Jahrhunderts gelangte van't Hoff durch seine genialen Untersuchungen über den osmotischen Druck zu der Erkenntnis, daß in verdünnten

[1]) Brief vom 30. März 1889, in Cohen: Jacobus Henricus van't Hoff, Seite 240.

Lösungen die Gasgesetze für die gelösten Stoffe dieselbe Gültigkeit haben wie für die Gase. Die Geschichte dieser unerwarteten und überaus fruchtbringenden Ausdehnung der Avogadroschen Theorie durch die Theorie von van't Hoff liegt außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung.

Frankfurt a. M., 7. Dezember 1912.

Über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat und im Aragonit;

von

Hugo Ditz.

[Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag.]

Zwecks Aufklärung der Ursache der korrodierenden Wirkung des Kalkmörtels an Bleiröhren untersuchte nach einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung Wilhelm Vaubel[1]) „trockenes bzw. an der Luft getrocknetes" Kalkhydrat und konnte darin fast immer größere oder geringere Mengen eines Superoxyds nachweisen. Dieses ist seiner Ansicht nach unzweifelhaft die Ursache der starken Korrosion der Bleiröhren „denn bei Zuführung von Säure gibt es Sauerstoff ab und wirkt so korrodierend auf das Blei." Der Nachweis des Superoxyds wurde mit verdünnter Salzsäure und Jodkaliumstärkelösung durch die eintretende Blaufärbung erbracht. Wasserstoffsuperoxyd konnte mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, desgleichen Ozon mit Guajaklösung „höchstens in sehr geringen Spuren". Mit Diphenylaminschwefelsäure wurde nur eine schwache Blaufärbung der Kalkteilchen beobachtet, weshalb die Anwesenheit von salpetriger Säure nicht angenommen wurde.

---

[1]) W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912).

Die Bildung eines Peroxyds in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat hat nun schon, wie Vaubel übersehen haben dürfte, N. Tarugi[1]) im Jahre 1904 mitgeteilt und den Nachweis dieses Peroxyds durch verschiedene Reaktionen zu erbringen gesucht. Er schrieb demselben die Formel $CaO_2.H_2O_2$ zu und basierte auf dessen Vorkommen im gelöschten Kalk eine neue Theorie der Chlorkalkbildung, die von mir[2]) seinerzeit kritisch besprochen wurde. Ich konnte hierbei, ohne die von Tarugi beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, den Nachweis erbringen, daß ein solches im Kalkhydrat etwa vorhandene Peroxyd bei der Chlorkalkbildung nicht die von Tarugi vermutete Rolle spielen könne und die von ihm aufgestellte Formel für den Chlorkalk, wie sich schon rechnungsmäßig nachweisen ließ, unrichtig sein müsse.

Da Vaubel, wohl in Unkenntnis der Beobachtungen von Tarugi, zu der gleichen Schlußfolgerung, der Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, gelangt, ist es zunächst von Interesse, die für den Nachweis des Peroxyds von beiden Forschern durchgeführten Reaktionen sowie die dabei erzielten Ergebnisse miteinander in Vergleich zu ziehen.

Tarugi führte seine Versuche mit einem Kalkhydrat durch, welches nach seinen Angaben aus reinstem, eisenfreiem, aus Oxalat hergestelltem Calciumoxyd und der berechneten Menge destilliertem Wasser hergestellt worden war. Eine Stunde nach seiner Herstellung gab das Kalkhydrat mit Guajaclösung, Kaliumjodidlösung und der Chromsäure-Äther-Reaktion geprüft, keinen Hinweis auf vorhandenes Superoxyd. Bei der drei Stunden später wiederholten Prüfung wurde mit Guajac eine Blaufärbung, mit einer Lösung von Ferrosulfat und Rhodankalium eine Rotfärbung erhalten, während die Reaktion mit Chromsäure-Äther wieder ein negatives Resultat ergab. Die beiden ersten Reaktionen traten, wenn das Kalkhydrat weiter der Luft ausgesetzt wurde, immer intensiver auf,

[1]) N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1904); Z. angew. Chem, 18, 104 (1905); Chem. Centr. 1904, II, S. 1531.

[2]) H. Ditz, Z. angew. Chem. 18, 1690 (1905).

und nach Verlauf von einigen Tagen gab auch die Chromsäure-Ätherreaktion ein positives Resultat. Von einer weiteren Menge frisch hergestellten Kalkhydrats setzte dann Tarugi einen Teil der Luft aus, während ein anderer Teil in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Nach einigen Tagen wurden die angegebenen Reaktionen wieder durchgeführt und ergaben bei dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat positive, in dem vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs bewahrten negative Resultate.

Beim Vergleich dieser Versuchsergebnisse mit jenen von Vaubel ergibt sich: Während die Prüfung mit Guajaclösung nach Tarugi ein positives Resultat ergab, konnte Vaubel dabei „Ozon höchstens in sehr geringen Spuren" nachweisen. Mit Bichromat-Schwefelsäure konnte Vaubel H_2O_2 nicht nachweisen, während Tarugi mit Chromsäure-Äther den Nachweis erbringen konnte. Vaubel konnte ferner fast immer mit Jodkalium-Stärke (und verdünnter Salzsäure) eine Blaufärbung beobachten, während Tarugi diesbezüglich nur den negativen Befund (bei Prüfung des eben hergestellten Kalkhydrats) erwähnt und nicht ausdrücklich angibt, ob das längere Zeit der Luft ausgesetzte Produkt diese Reaktion zeigte.

Für das gebildete Peroxydhydrat gibt Vaubel zwei Formeln an, welche den Verbindungen $CaO_2.H_2O$ oder CaO_2, H_2O_2 entsprechen würden, während Tarugi ohne nähere Begründung die Formel CaO_2, H_2O_2 annimmt, vielleicht aus dem Grunde, weil ihm diese für die Aufstellung seiner Reaktionsgleichungen für die Chlorkalkbildung brauchbar erschienen war.

Nach der Literatur sind neben dem wasserfreien CaO_2, dessen Dihydrat und Octohydrat[1]) auch eine Verbindung von CaO_2 mit H_2O_2, wahrscheinlich $CaO_2.H_2O_2$, bekannt.[2]) Alle diese Verbindungen sind aber bisher nur auf nassem Wege hergestellt worden. Das wasserfreie CaO_2 wird durch Entwässern der Hydrate erhalten, nicht aber direkt aus CaO durch Erhitzen desselben im Sauerstoffstrom. Zwar wurde

---

[1]) Vgl. Foregger u. Philipp, J. Soc. Chem. Ind. 25, 298, 461; Chem. Centr. 1906, I, S. 1589; II, S. 207.

[2]) Vgl. Schöne, Ann. Chem. 192, 281 (1878); De Forcrand, Compt. rend. 130, 1250; Chem. Centr. 1900, I, S. 1250.

von Struve[1]) angegeben, daß beim Erhitzen von eisenfreiem (aus Oxalat gebildetem) Calciumcarbonat auf Rotglut bei Luftzutritt nachweisbare Mengen CaO_2 auftreten, doch wurde dies bisher von anderer Seite nicht bestätigt. Auch die vor kurzem veröffentlichten Versuche von Franz Fischer und H. Ploetze[2]), das Calciumperoxyd im Druckofen aus CaO und Sauerstoff unter einem Druck von über 100 Atmosphären bei verschiedenen hohen Temperaturen zu erhalten, ergaben in keinem Falle in den erhaltenen Produkten eine auf Peroxydbildung hindeutende Reaktion. Ebenso konnte bei Gegenwart gewisser Katalysatoren (z. B. Eisen) eine Peroxydbildung nicht beobachtet werden, auch nicht bei Anwendung von Calciumcarbonat (vgl. oben Struve). Die beiden Forscher äußern aber die Ansicht, daß sich die Darstellung von Calciumperoxyd auf diesem Wege trotzdem bei Verwendung geeigneter Katalysatoren erreichen lassen wird.[3]) Es sei noch erwähnt, daß im Gegensatz zum Calciumperoxyd das Strontiumperoxyd von Fischer und Ploetze aus Strontiumoxyd und Sauerstoff im Druckofen hergestellt werden konnte, und daß der Nachweis des Peroxyds in den Reaktionsprodukten nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Titansäurelösung erfolgte.

Während also die Darstellung des Baryumperoxyds bekanntlich durch Erhitzen von Baryumoxyd im Luftstrom leicht durchführbar ist, kann die Bildung von Strontiumperoxyd aus SrO durch Erhitzen mit Sauerstoff unter höherem Druck bewirkt werden, während die Bildung des Calciumperoxyds auch unter diesen Umständen nur bei Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse beobachtet werden konnte.[3])

Die Bildung eines Calciumperoxyds durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur würde daher an und für sich von Interesse sein, und dieses

---

[1]) Struve, Z. anal. Chem. 11, 22 (1872).

[2]) Fr. Fischer u. H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 75, 13 (1912).

[3]) Nach einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung gelang es schließlich F. Bergius (Nernst-Festschrift 1912, S. 68; Chem. Centr. 1912, II. 1001) bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Behandlung einer Lösung von CaO in einem eutektischen Gemisch von KOH und NaOH mit Sauerstoff von über 100 Atmosphären Druck und bei Temperaturen von 300° bis 400°) die Bildung des Calciumperoxyds zu beobachten.

Interesse würde noch dadurch erhöht werden, wenn man damit, wie dies durch Vaubel geschieht, gewisse Wirkungen des Kalkhydrats, wie bei der Korrosion von Blei oder seiner Verwendung als Desinfektionsmittel, erklären könnte. Dies und der Umstand, daß die für den Nachweis des seinerzeit von Tarugi und jetzt von Vaubel im Kalkhydrat angeblich beobachteten Peroxyds durchgeführten Reaktionen die oben erwähnten Unstimmigkeiten zeigten, veranlaßte mich, auch einige Versuche in dieser Richtung durchzuführen.

Ich verwendete hierzu ein aus Marmor hergestelltes Calciumoxyd (Kahlbaum), führte dieses durch Zusatz von destilliertem Wasser in Kalkhydrat über, von dem ein Teil in einer Porzellanschale der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde. In Abständen von einigen Tagen wurden nun während der Versuchsdauer von etwa 4 Wochen die nachstehend angeführten Reaktionen mit diesem Kalkhydrat durchgeführt. Außerdem wurden auch andere Kalkhydratproben, die einige Zeit später der Luft ausgesetzt worden waren, um eine etwaige, mit der Zeitdauer der Lufteinwirkung eintretende Zunahme der bei den qualitativen Reaktionen beobachteten Färbungen vergleichsweise feststellen zu können, in gleicher Weise geprüft.

Das der Luft ausgesetzte Kalkhydrat wurde nach 24 bzw. 36 Stunden mit Jodkalium-Stärkelösung und verdünnter Salzsäure geprüft und dabei eine deutliche blauviolette Färbung beobachtet. Wurde aber das frisch hergestellte, der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat in gleicher Weise geprüft, so wurde ebenfalls eine nach kurzer Zeit auftretende, anscheinend ebenso starke Färbung erhalten. Die Intensität der beobachteten Färbungen zeigte aber bei weiter andauernder Lufteinwirkung auf das Kalkhydrat eine immer merklichere Zunahme gegenüber der mit dem ursprünglichen Kalkhydrat beobachteten Färbung, die besonders deutlich hervortrat, wenn die angewandte Salzsäure in sehr großer Verdünnung (etwa 1:10) zu dem in etwas Wasser suspendiertem, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzten Kalkhydrat zugefügt wurde. In dem drei und vier Tage an der Luft befindlichen Kalkhydrat konnte so eine sofort auftretende intensive Blaufärbung beobachtet werden, während das ursprüngliche Kalkhydrat, in gleicher Weise geprüft, erst nach etwa einer Minute eine

schwache Färbung gab, die selbst nach einer Stunde die Intensität der mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat erhaltenen Färbung nicht erreichte. Das 2 bis 4 Wochen lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat zeigte bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort dunkelblaue Färbungen von solcher Intensität, daß die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit undurchsichtig wurde, so daß der Unterschied gegenüber dem ursprünglichen Kalkhydrat noch deutlicher hervortrat. Diese Beobachtungen würden zunächst zu der Schlußfolgerung führen, daß durch die Einwirkung von Luft auf das Kalkhydrat eine Verbindung entsteht, welche aus Jodkaliumlösung bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure eine Jodausscheidung hervorruft.

Der Umstand, daß das frisch hergestellte, der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat die Reaktion nach kurzer Zeit, wenn auch bedeutend schwächer, ebenfalls gab, veranlaßte mich, den Kalk auf Eisen (in salzsaurer Lösung mit Kaliumrhodanid und Äther) zu prüfen, und ich konnte so einen, wenn auch nur geringen Eisengehalt nachweisen. Danach könnte also die Jodausscheidung mit dem der Luft nicht ausgesetzten, frisch hergestellten Kalkhydrat auf den geringen Eisengehalt zurückzuführen sein. Auch Vaubel hatte, wie angegeben, einen aus Marmor hergestellten Kalk für seine Versuche verwendet, ohne aber anzugeben, ob derselbe eisenhaltig war. Nach den in der Literatur angegebenen Analysen von Marmor[1]) ist es aber zumindest sehr wahrscheinlich, daß auch das von ihm verwendete, aus Marmor hergestellte Kalkhydrat eisenhaltig war, demnach auch schon vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs die Jodkaliumstärkereaktion, wenn auch in schwächerem Maße, gegeben hatte. Dafür sprechen auch noch andere, im folgenden angeführten Momente, die auch eine Erklärung dafür bringen, daß bei längerer Lufteinwirkung auf das Kalkhydrat eine bedeutend stärkere Färbung mit Jodkaliumstärkelösung erhalten wird.

Mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat wurde ferner die Chromsäure-Ätherreaktion auf Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. Dabei wurde auch nach 14tägiger Lufteinwir-

[1]) Vgl. z. B. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, S. 285 ff. Das Eisen ist meistens als Oxydul, mitunter aber auch als Oxyd vorhanden.

kung (in Übereinstimmung mit Vaubel) ein vollständig negatives Resultat erhalten. Bei Durchführung der Reaktion wurde ein durch Behandlung mit festem Ätzkali gereinigter, also auch von Peroxyd befreiter Äther verwendet.[1]) Wurde aber die Reaktion mit ungereinigtem (längere Zeit in unvollständig gefüllter Flasche dem Tageslicht ausgesetztem) Äther, der, wie die Prüfung ergab, starke Peroxydreaktionen (auch mit Chromsäure) zeigte, durchgeführt, so wurde die auf H_2O_2 hindeutende Blaufärbung (wenn auch viel schwächer, als bei Abwesenheit von Kalk) erhalten.[2]) Möglicherweise hatte Tarugi bei Durchführung der Reaktion einen peroxydhaltigen Äther verwendet und dadurch die auf Wasserstoffsuperoxyd hindeutende Reaktion mit dem Kalkhydrat beobachtet.

Daß tatsächlich Wasserstoffsuperoxyd bei Zersetzung des der Luft ausgesetzten Kalkhydrats mit Säure nicht entsteht, konnte in einwandfreier Weise mit der Titansäurereaktion bewiesen werden. Weder nach 2 bis 3 noch nach 15 bis 30tägiger Lufteinwirkung gab das Kalkhydrat mit dem Titansäurereagens (bei Gegenwart von Schwefelsäure) die geringste Gelbfärbung. Daß diese auch von Franz Fischer und Ploetze (vgl. oben) angewandte Reaktion Wasserstoffsuperoxyd auch in sehr geringen Mengen in diesem Falle erkennen lassen müßte, ergab sich daraus, daß bei Zusatz äußerst geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd bei Durchführung der Reaktion mit dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat sofort eine intensive Gelbfärbung zu beobachten war.[3])

---

[1]) Vgl. auch H. Ditz, Chem. Ztg. 25, 111 (1901); 29, 705 (1905); Ber. 38, 1409 (1905).

[2]) Nach Angaben von Vaubel wird die Empfindlichkeit der Überchromsäurereaktion des Wasserstoffsuperoxyds durch größere Mengen Kalk herabgesetzt.

[3]) Bei Zusatz von H_2O_2, entsprechend 0,125 % Superoxydsauerstoff (die Vaubel in zwei Kalkhydratproben angeblich ermittelt hatte), zum ursprünglichen und der Luft ausgesetzten Kalkhydrat wurde selbstverständlich auch intensive Gelbfärbung beobachtet. Ferner wurde bei sukzessiver Verdünnung einer Natriumperoxydlösung festgestellt, daß diese bei Konzentrationen, die noch sofort eine deutliche Färbung mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure erkennen lassen, auch mit Titansäurelösung eine schwache Gelbfärbung gibt. War die Peroxydlösung so konzentriert, daß sie bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort eine ebenso intensive Blaufärbung als das drei Wochen an der Luft

Das Ausbleiben der Titansäurereaktion würde also ebenso wie das negative Ergebnis bei der Chromsäure-Ätherreaktion für die Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd sprechen, was wieder mit dem Vorhandensein irgend eines Kalkperoxydes im Kalkhydrat unvereinbar erscheint.

Das einige Tage lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat gab, übereinstimmend mit Vaubels Angaben, auch nach meinen Versuchen mit Diphenylaminschwefelsäure eine deutliche schwache Blaufärbung. Doch zeigte auch das frisch hergestellte Kalkhydrat eine schwache Blaufärbung, was wieder auf den geringen Eisengehalt des Präparates zurückzuführen sein dürfte. Die Verwendung dieser Reaktion für den Nachweis von salpetriger Säure ist daher hier und war auch wohl bei Vaubel nicht am Platze, da nach obigem auch sein Kalkhydrat sehr wahrscheinlich eisenhaltig war.

Dagegen läßt sich hier für den eindeutigen Nachweis von etwa vorhandenem Nitrit die essigsaure Lösung von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin verwenden.[1]) Mit diesem Reagens konnte nun in dem mehrere Tage lang der Luft ausgesetzten Kalkhydrat bzw. seiner Lösung eine sofort auftretende, nach einiger Zeit sehr intensiv erscheinende Rosafärbung beobachtet werden, während das frisch hergestellte Kalkhydrat auch eine Stunde lang nach Zusatz des Reagens (und der Säure) eine vollständig ungefärbte Lösung ergab. Durch besondere Versuche konnte ich ferner feststellen, daß das Kalkhydrat schon nach etwa 4 bis 5 Stunden bei Prüfung mit dem Reagens eine, wenn auch nur sehr schwache Rosafärbung gab, und daß diese auf Nitrit hinweisende Reaktion in dem Maße, als das Kalkhydrat längere Zeit der Luft ausgesetzt war, zunächst immer mehr zunahm. Das 2 bis 3 Wochen der Luft ausgesetzte Kalkhydrat gab bei Zusatz des Reagens und nachfolgendem Säurezusatz sofort eine starke Rosafärbung, die

liegende Kalkhydrat gab, so trat auch mit der Titansäurelösung eine sehr intensive Gelbfärbung auf. Da diese bei der Prüfung des Kalkhydrats aber niemals erhalten werden konnte, so kann die Blaufärbung bei der Jodkaliumstärkereaktion nicht auf Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden, gestattet demnach auch keinen Schluß auf die Anwesenheit eines Peroxyds im Kalkhydrat.

[1]) Siehe Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. I, S. 293 (1908).

nach ganz kurzer Zeit die Intensität einer angesäuerten Methylorangelösung zeigte.

Die zuletzt angeführten Versuche würden demnach zu dem Schlusse führen, daß Kalkhydrat beim Liegen an der Luft nitrithaltig wird. Ob die Bildung des Nitrits direkt durch Aufnahme nitroser Verbindungen aus der Atmosphäre oder, was weniger wahrscheinlich ist, durch Oxydation von aus der Atmosphäre stammendem Ammoniak durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kalkhydrat erfolgt, braucht hier zunächst nicht näher diskutiert zu werden. Für die letzterwähnte Entstehungsursache des Nitrits würde vielleicht die vor kurzem von Ed. Donath[1]) aus einigen Versuchen gezogene Schlußfolgerung sprechen, wonach Gemische von Kalk und Eisenrost beim Liegenlassen an der Luft nach 2 bis 3 Wochen sowohl Salpetersäure, als auch salpetrige Säure, namentlich aber letztere, enthielten, und deren Bildung auf Ammoniakoxydation zurückgeführt wurde. Bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat allein dürfte aber nach einigen von mir durchgeführten Versuchen der Ammoniakgehalt der Luft für die Nitritbildung nicht in Betracht kommen, sondern hauptsächlich die ersterwähnte Entstehungsursache eine Rolle spielen.[2])

Bei der großen Empfindlichkeit des für die Prüfung auf Nitrit angewendeten Reagens kann man schließen, daß auch nach 2- bis 3 wöchentlicher Lufteinwirkung nur relativ sehr geringe Mengen Nitrit im Kalkhydrat enthalten sind. Trotzdem werden in dem Maße als das Kalkhydrat bei andauernder

[1]) Ed. Donath, Z. angew. Chem. 24, 1400 (1911). Diese Versuche wurden zwecks Prüfung einer von Dünkelberg (Stahl u. Eisen 29, 1318 [1909]) veröffentlichten Ansicht über die Entrostung des Eisens im Eisenbeton durchgeführt, nach welcher Eisenrost aus der Luft Ammoniak aufnimmt, das im Kontakt mit dem Kalkhydrat des Betons durch Luftsauerstoff zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydiert werden soll, wobei letztere den Rost lösen sollen.

[2]) Von dem Raume, in welchem das Kalkhydrat der Luft ausgesetzt war, wurden in der Versuchszeit selbstverständlich nitrose Gase möglichst ferngehalten. Doch war es immerhin möglich, daß aus den benachbarten Laboratoriumsräumen mit der zuströmenden Luft Spuren solcher Gase sowie auch geringe Mengen Ammoniak zugeführt wurden. Dies braucht aber hier zunächst nicht weiter berücksichtigt zu werden, da ja voraussichtlich auch Vaubel und Tarugi ihre Versuche unter ähnlichen Verhältnissen durchführten, näheres aber darüber nicht angaben.

Lufteinwirkung steigende[1]) Nitritmengen enthält, diese schließlich ausreichen, um mit Jodkaliumstärkelösung Blaufärbung zu geben, wodurch auch erklärt erscheint, daß das längere Zeit der Luft ausgesetzte Kalkhydrat mit diesem Reagens eine bedeutend tiefere Blaufärbung als das der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat gab. Daß diese zunehmende Blaufärbung bei der Jodkaliumstärkereaktion tatsächlich in erster Linie auf den Nitritgehalt des Kalkhydrats zurückzuführen war[2]), wurde wieder durch besondere Versuche festgestellt. Durch sukzessives Verdünnen einer wäßrigen Natriumnitritlösung wurde eine Lösung hergestellt, welche mit dem Naphtylamin-Sulfanilsäurereagens eine Rosafärbung von ähnlicher Intensität als das drei Wochen lang der Luft ausgesetzte Kalkhydrat (bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen) gab. Diese Nitritlösung (enthaltend ca. 0,004 bis 0,005 g $NaNO_2$ in 1 Liter) zeigte nun auch mit der Jodkaliumstärkereaktion dieselbe Intensität der Blaufärbung wie das untersuchte, der Luft ausgesetzte Kalkhydrat.

Schließlich wurden auch noch einige Versuche mit Gua-

[1]) Die Zunahme des Nitrits im Kalkhydrat scheint verhältnismäßig rasch zu erfolgen. So konnte in einem Falle schon nach drei- bis viertägiger Lufteinwirkung mit dem α-Naphtylamin-Sulfanilsäurereagens eine sehr intensive Rosafärbung beobachtet werden, und dieses Kalkhydrat gab auch, wie schon früher erwähnt, bei der Jodkaliumstärkereaktion sofort eine dunkelblaue Färbung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Nitritgehalt im Kalkhydrat bei fortdauernder Lufteinwirkung nach einiger Zeit einen Grenzwert erreicht und dann eine wesentliche Zunahme nicht mehr erfolgt, möglicherweise sogar wieder eine Verminderung des Nitritgehaltes eintreten könnte. Von welchen Faktoren die Nitritbildung beeinflußt wird, sollen weitere bereits in Angriff genommene Versuche aufklären. Bei diesen wird auch eine eventuelle Bildung von Nitrat zu berücksichtigen sein, die für die vorliegende Frage zunächst von sekundärem Interesse ist, da ja nur das Nitrit für die das Peroxyd vortäuschende Jodkaliumstärkereaktion in Betracht zu ziehen ist. In gleicher Weise soll auch das Verhalten anderer Hydroxyde (Ätzalkalien, Baryum-, Strontium-, Magnesiumhydroxyd usw.) untersucht werden. — In dem mehrere Wochen lang der Luft ausgesetztem Kalkhydrat konnte das Nitrit auch mit m-Phenylendiamin nachgewiesen werden.

[2]) Einen weit geringeren Einfluß auf die Zunahme der Blaufärbung könnte möglicherweise die durch den Luftsauerstoff event. eintretende Oxydation von etwa ursprünglich im Kalkhydrat enthaltenem Eisenoxydul zu Oxyd haben.

jaclösung durchgeführt, die durch Auflösung von 2 g Guajacharz in 96 prozent. Alkohol hergestellt wurde. Bei Durchführung der Reaktion nach der Angabe von Tarugi, nämlich Zusatz der Guajaclösung zu dem mit verdünnter Salzsäure neutralisierten Kalkhydrat, konnte in keinem Falle eine Färbung beobachtet werden. Wurde aber eine geringe Menge des 3 bis 4 Wochen lang an der Luft liegenden Kalkhydrats in Wasser suspendiert, die Guajaclösung zugefügt und nun ganz verdünnte Salzsäure in nur geringer Menge tropfenweise zugesetzt, so wurde eine intensive Blaufärbung der trüben Flüssigkeit beobachtet. Als nun aber in gleicher Weise auch das der Luft nicht ausgesetzte Kalkhydrat geprüft wurde, so konnte auch dabei eine ähnliche blaue Färbung beobachtet werden. Daß das ursprüngliche Kalkhydrat ebenfalls eine Blaufärbung gab, könnte vielleicht auf den geringen Eisengehalt zurückzuführen sein, da bekanntlich auch Ferrisalze eine solche Färbung geben[1]); doch dürfte hier auch noch ein anderer Umstand in Betracht kommen. Nach Em. Schöne[1]) (a. a. O., S. 163) färbt nämlich eine geringe Spur von freiem Alkali das Guajacharz grünlichblau, und durch vorsichtigen Zusatz der sehr verdünnten Salzsäure zu der Suspension des Kalkhydrats in Wasser könnte nun der für den Eintritt dieser Färbung erforderliche Alkalitätsgrad vorübergehend eintreten. Diese beiden Ursachen für die mit Guajacharz beobachtete Blaufärbung würden nun auch bei Prüfung des der Luft ausgesetzten Kalkhydrats in Betracht kommen, neben einer dritten Ursache, nämlich dem Nitritgehalt desselben, da bekanntlich auch salpetrige Säure[1]) die Blaufärbung der Guajaclösung bewirkt, wovon ich mich auch durch besondere Versuche mit einer Nitritlösung entsprechender Konzentration (vgl. oben) überzeugen konnte. Der Umstand, daß die Färbung hier nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen erhalten wird, dürfte die Angabe Vaubels erklärlich machen, daß er mit Guajaclösung „Ozon höchstens

[1]) Vgl. Em. Schöne, Z. anal. Chem. 33, 157 (1894). Nach diesem soll auch Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine schmutzig grünlichblaue Färbung des Harzes in einer wäßrigen Emulsion hervorrufen, und es soll dazu eine Menge Ammoniak genügen, wie sie nicht selten in einer Laboratoriumsatmosphäre vorkommt.

in sehr geringen Spuren" nachweisen konnte. Aus dem Auftreten der Blaufärbung auf vorhandenes Peroxyd zu schließen, wie dies seitens Tarugi geschieht, ist nach dem Gesagten im vorliegenden Falle von vornherein ausgeschlossen.[1])

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche machen es wenig wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht. Denn dieses müßte bei Säurezusatz unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt werden, während es, wie angegeben, tatsächlich nicht möglich war, mit der Titansäurereaktion auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, obwohl die Titansäurelösung als zuverlässigstes und sehr charakteristisches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd anzusehen ist.[2]) Weder Tarugi noch Vaubel haben aber diese Reaktion für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd angewendet.

Die Blaufärbung mit Jodkaliumstärkelösung bei den Versuchen von Vaubel dürfte einerseits auf den Eisengehalt des verwendeten Kalkhydrats (aus Marmor), andererseits aber hauptsächlich auf das Vorhandensein von Nitrit zurückzuführen sein. Vaubel hatte wohl die Prüfung auf Nitrit mit Diphenylaminschwefelsäure durchgeführt und nach dem Ergebnis auf Abwesenheit von salpetriger Säure geschlossen, während bei Anwendung des α-Naphtylamin-Sulfanilsäurereagens der Nachweis nach meinen Versuchen sicher erbracht werden konnte. Auf einen etwaigen Eisengehalt hatte Vaubel das Kalkhydrat nicht geprüft, wenigstens darüber keine Mitteilung gemacht. Doch dürfte, wie erwähnt, im Marmor und daher auch in dem daraus hergestellten Kalk Eisen fast immer vorhanden sein. Dies kann schon daraus geschlossen werden, daß auch der reinste isländische Doppelspat geringe Mengen Eisen enthält, worauf schon Hinrichsen[3]) hingewiesen hatte, und wovon ich mich auch durch Versuche überzeugen konnte

[1]) Wasserstoffsuperoxyd selbst gibt bekanntlich mit Guajaclösung allein keine Färbung, sondern erst bei gleichzeitigem Zusatz von Diastase. Vgl. L. Birkenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffsuperoxyds („Die chemische Analyse", herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. VII, S. 71 [1909]).

[2]) Vgl. L. Birkenbach, a. a. O., S. 83.

[3]) F. W. Hinrichsen, Z. physik. Chemie **39**, 311; **40**, 746 (1902),

Allerdings ist das Eisen darin, sowie wahrscheinlich (wenn auch nicht immer) auch im Marmor hauptsächlich als Ferrocarbonat vorhanden, doch könnte dieses bei Umwandlung des Calciumcarbonats in -oxyd bzw. bei Auflösung des Carbonats oder des gelöschten Kalks in Salzsäure teilweise in die Oxydform übergehen. Tatsächlich konnte ich auch beim Auflösen von gepulverten Doppelspat (in eisenfreier) Salzsäure mit Rhodankalium und Äther eine, wenn auch nur schwache Färbung der Ätherschichte beobachten, und ebenso trat bei Zusatz von Jodkaliumstärkelösung zu der salzsauren Lösung des Doppelspates nach ganz kurzer Zeit eine schwache Bläuung auf. Es war daher auch nicht möglich, zwecks Wiederholung der durchgeführten Versuche mit eisenfreiem Kalk, diesen durch Verglühen von Doppelspat herzustellen. Ebenso konnte ein gefälltes Calciumcarbonat (Kahlbaum) hierfür nicht verwendet werden, da es sich bei der Prüfung als eisenhaltig erwies. Auch ein für diesen Zweck bezogenes Calciumoxyd „zur Analyse mit Garantieschein", das nach der angegebenen Analyse eisenfrei sein sollte („Eisen und Tonerde .... 0") gab deutliche Färbung bei der Rhodankalium-Ätherreaktion, und ebenso eine nach einiger Zeit auftretende schwache Bläuung mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure. Die betreffende Firma, der ich das Ergebnis der Prüfung auf Eisen mitteilte, äußerte sich dahin, „daß es ganz unmöglich ist, absolut eisenfreies Calciumoxyd herzustellen."

In seiner früher zitierten Abhandlung gibt Tarugi nicht an, in welcher Weise er das zu seinen Versuchen verwendete, angeblich eisenfreie Kalkhydrat hergestellt hatte, beschreibt aber in einer bald darauf veröffentlichten Abhandlung[1]): „Über die Rotfärbung des Chlorkalks" die Darstellung eines eisenfreien Kalks, der vermutlich auch zu seinen oben besprochenen Versuchen verwendet worden war. Sein Verfahren bestand darin, daß er eine Calciumchloridlösung mit einer konzentrierten, mit Ammoniak gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt, nach Filtration des Niederschlags den Kalk

fand im isländischen Doppelspat 0,032 %, in einem russischen 0,054 % Fe_2O_3.

[1]) N. Tarugi, Gaz. chim. **34**, II, 466 (1904).

aus schwach ammoniakalischer Lösung als Oxalat ausfällt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auswäscht, dann mit Essigsäure digeriert, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wäscht und durch Verglühen des Oxalats das Calciumoxyd gewinnt. Ganz abgesehen davon, daß Tarugi nicht angibt, ob er das schließlich erhaltene Präparat auf Eisen geprüft hatte, fehlt auch die Angabe, daß er vor der Fällung des Eisens mit Ammoniak etwa vorhandenes Ferrosalz durch Oxydation in die Ferristufe übergeführt hatte. Aber selbst, wenn in dem Calciumchlorid vor der Fällung ausschließlich Ferrisalz vorhanden wäre, ist es kaum möglich, bei nur einmaliger Fällung mit Ammoniak in der beschriebenen Weise das gesamte Eisen zur Ausfällung zu bringen. So gibt auch Hillebrand[1]) bei der Analyse der Carbonatgesteine an, daß im Filtrate von Eisen- und Aluminiumoxyd, wobei diese, nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Ammoniumchlorid gefällt werden, „gewöhnlich Spuren von Aluminium und auch Eisen vorhanden sind". Da Tarugi im wesentlichen das gleiche Verfahren zur Entfernung des Eisens durchführte, könnte auch bei ihm die Ausfällung desselben eine unvollständige gewesen sein, und es ist daher nach dem Gesagten zumindest wahrscheinlich, daß sein nach seiner Angabe „eisenfreie" Kalkydrat tatsächlich nicht vollständig frei von Eisen war. Nun hatte wohl Tarugi beobachtet, daß das frisch hergestellte und in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrte Kalkhydrat die auf Peroxyd hindeutenden Reaktionen nicht gab, während in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat die Reaktionen erhalten wurden. Die von ihm beobachtete Chromsäure-Ätherreaktion konnten aber weder Vaubel noch ich erhalten, während die Färbung mit Guajaclösung nach dem früher Gesagten einen Schluß auf Peroxyd nicht zuläßt. Der von Tarugi beobachteten Färbung mit Ferrosulfat-Rhodankaliumlösung kommt von vornherein bei eisenhaltigem Kalkhydrat keine Beweiskraft zu, da sie auch mit Rhodankalium allein auftritt. Die für Wasserstoffsuperoxyd charakteristische Titansäurereaktion hatte

[1]) W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, deutsche Ausgabe 1910, S. 231.

er, wie schon erwähnt, nicht angewendet, während nach meinen Versuchen mit dieser Reaktion keine, auf Wasserstoffsuperoxyd hindeutende Färbung beobachtet werden konnte und auch sonst keinerlei Anhaltspunkt dafür gefunden wurde, daß durch Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht.

Zur Durchführung seiner Versuche wurde Vaubel durch die beobachtete korrodierende Wirkung des Kalkmörtels an Bleiröhren veranlaßt, und nach seiner Ansicht ist es nun unzweifelhaft das „Superoxydhydrat", welches die Korrosion hervorruft. Diesbezüglich möchte ich nur darauf hinweisen, daß über das Verhalten von Blei gegenüber Zement, Beton usw. von anderer Seite[1]) schon Untersuchungen durchgeführt worden sind, ohne daß aber die mögliche Bildung eines Peroxydhydrates im Kalkhydrat mit in Betracht gezogen worden wäre. Von größerem technischem Interesse als die Korrosion von Blei durch Mörtel, Zement usw. ist aber das Verhalten des Eisens im Zement bzw. Eisenbeton. Besonders die Entrostung des Eisens im Eisenbeton ist ja bekanntlich in den letzten Jahren durch verschiedene, miteinander in Widerspruch stehende Hypothesen zu erklären versucht worden.[2]) Die Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat müßte, falls sie erwiesen wäre, auch mit dieser Erscheinung in Einklang gebracht werden, und das würde vielleicht mit einigen Schwierigkeiten verbunden sein.

Mit Beziehung auf die erwähnten, die Bildung eines Peroxyds in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat betreffenden Beobachtungen, gab dann Vaubel vor kurzem in einer zweiten Abhandlung[3]), betitelt „Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat" u. a. an, daß Aragonit mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Salzsäure Blaufärbung gibt, während eine solche bei Kalkspat erst viel später und in erheblich geringerem Grade eintritt. Daraus

---

[1]) Vgl. z. B. P. Rohland, Stahl u. Eisen 28, 156 (1908) und E. Heyn, „Versuche über das Verhalten von Kupfer, Zink und Blei gegenüber Zement, Beton und damit in Berührung stehenden Flüssigkeiten" (Mitteilungen des deutschen Ausschusses für Eisenbeton, Heft 8 [1911]).

[2]) Vgl. Ed. Donath, a. a. O., der diese Hypothesen (von Rohland, Dünkelberg und Michaelis) dort näher bespricht.

[3]) W. Vaubel, dies. Journ. [2] 86, 366 (1912).

schließt er, daß Aragonit sich von Kalkspat durch das Vorhandensein von etwas Superoxyd unterscheidet. Nun ist bekannt, daß sowohl Kalkspat als auch Aragonit Eisen enthalten können. Vaubel selbst gibt (S. 376) Analysen von Aragonit aus dem Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg (S. 221) an, wobei in 5 von 9 Analysen 0,11 bis 0,22 % Fe_2O_3 angeführt erscheinen. Ob und inwiefern aber ein etwaiger Eisengehalt auf die Jodkaliumstärkereaktion von Einfluß sein könnte, wurde auch hier nicht in Erwägung gezogen. Da auch der Nachweis von bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure gebildetem Wasserstoffsuperoxyd durch andere charakterische Reaktionen, wie z. B. mit Titansäurelösung nicht erbracht worden ist, so möchte ich mit Hinsicht auf meine, bei den Versuchen mit Kalkhydrat erhaltenen Ergebnisse auch die Schlußfolgerung Vaubels, betreffend das Vorhandensein von Superoxyd im Aragonit für durchaus noch nicht bewiesen ansehen. Nach dem Gesagten dürften auch die in der letzterwähnten Abhandlung (S. 374) angegebenen Zahlen für den mit der Jodkaliumreaktion quantitativ ermittelten „Superoxydsauerstoff" im gebrannten Kalk, Kalkhydrat und Aragonit sich kaum aufrecht erhalten lassen. Denn ist schon der qualitative Nachweis des „Superoxyds" mit Jodkaliumstärkelösung in saurer Lösung bei Gegenwart von Eisen illusorisch, so ist die quantitative Bestimmung des „Superoxydsauerstoffs" durch Ermittelung der Menge des ausgeschiedenen Jods in diesem Falle (sowie bei Gegenwart von Nitrit im Kalkhydrat) ganz unstatthaft.[1])

Ich habe vergleichsweise einige Versuche mit einem Aragonit und einem Kalkspat durchgeführt und beobachtet, daß mit Jodkaliumstärkelösung und stark verdünnter Salzsäure

[1]) Daß 100 g des frisch gebrannten Kalks (schwach hydraulischer Kalk) 0,089 g, des schon länger gebrannten Marmorkalks nur 0,012 g Superoxydsauerstoff enthalten sollen, würde von vornherein mit der angenommenen Bildung des „Peroxydhydrats" einigermaßen in Widerspruch stehen. Die Angabe, daß 100 g Kalkhydrat 0,010 g Superoxydsauerstoff enthalten, stimmt wieder nicht mit der in der ersterwähnten Abhandlung enthaltenen, wonach in einem schwach hydraulischem Kalk, der bereits seit Jahren abgelöscht und in Säcken aufbewahrt war, als auch in einem aus Marmor hergestellten Kalk, der nach der Ablöschung ca. 14 Tage lang der Luft ausgesetzt war, übereinstimmend etwa 0,125 g Sauerstoff (in 100 g) enthalten waren.

beim Aragonit, übereinstimmend mit Vaubels Angaben, die Blaufärbung rascher und etwas intensiver als beim Kalkspat auftrat. Wurde aber andererseits vergleichsweise die Prüfung mit Rhodankalium-Äther in salzsaurer Lösung durchgeführt, so ergab sich beim Aragonit auch eine deutlich stärkere Rosafärbung der Ätherschichte als beim Kalkspat. Mit Titansäure in schwefelsaurer Lösung gab der Aragonit keine Färbung.[1]) Auf diese wenigen, mit nur einem Aragonit durchgeführten Versuche möchte ich übrigens kein besonderes Gewicht legen, dagegen auf einen anderen Umstand noch hinweisen, der das Vorkommen von Superoxyd (in Mengen von 0,02 % Superoxydsauerstoff, entsprechend etwa 0,04 % H_2O_2) recht fraglich erscheinen läßt.

In seiner Abhandlung[2]) sagt Vaubel: „Somit war zunächst einmal wahrscheinlich gemacht, daß Aragonit sich von Kalkspat durch das Vorhandensein von etwas Superoxyd unterscheide. Es war nun noch festzustellen, ob die übrigen chemischen Eigenschaften der beiden Mineralien hiermit übereinstimmen." Nun werden von ihm die wichtigsten chemischen und physikalischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Aragonit und Kalkspat angeführt und anschließend daran bemerkt, daß manche der vorhandenen Unterschiede darauf hindeuten könnten, daß Aragonit Calciumhydroxyd in geringer Menge enthält, während andere wieder dagegen sprechen. Schließlich gelangt Vaubel zu der Annahme, daß im Aragonit geringe Mengen eines basischen Carbonats vorhanden sind, „das auch Superoxydbildung zeigen kann", und er versucht dann den Nachweis zu erbringen, daß im Aragonit gemäß seinen Reaktionen etwas Hydroxyd bzw. basisches Salz tatsächlich vorhanden sein dürfte. Man vermißt aber jeden Hinweis darauf, ob und inwiefern das Vorhandensein von Superoxyd mit den besprochenen Unterscheidungsmerkmalen bzw. charakteristischen Reaktionen in Übereinstim-

[1]) Nach einigen vorläufigen, unter allem Vorbehalt mitgeteilten Versuchen geben übrigens Kalkspat, ferner auch isländischer Doppelspat und gefälltes Calciumcarbonat, am wenigsten deutlich Aragonit, beim Liegen an der Luft nach ein oder mehreren Tagen die Reaktion auf salpetrige Säure, wenn auch bedeutend weniger intensiv als Kalkhydrat.

[2]) Dies. Journ. [2] 86, 367 (1912).

mung gebracht werden kann. Nun kann man sich aber durch einige Versuche davon überzeugen, daß „die übrigen Eigenschaften" des Aragonits mit dem angeblich vorhandenen Superoxyd nicht ohne weiteres vereinbar wären.

Führt man z. B. die von Vaubel auch zitierte Meigensche Reaktion mit Kobaltnitratlösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd entsprechend 0,02 % Superoxydsauerstoff (d. i. 1 ccm einer etwa 0,02 prozent. H_2O_2-Lösung auf 0,5 g Aragonit) durch, so zeigt der Aragonit (nach kurzem Erhitzen) nicht die normale lila, sondern eine ausgesprochen braune Färbung, so daß also die charakteristische Reaktion des Aragonits bei Gegenwart dieser, von Vaubel angeblich ermittelten Superoxydmenge nicht mehr erhalten werden kann. Dies war auch vorauszusehen, da Wasserstoffsuperoxyd schon in sehr geringen Mengen Kobaltoxydul in ein braun gefärbtes Oxyd überführt[1]) und durch dieses (je nach der Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds) die Färbung des Aragonits beeinflußt werden muß. Das gleiche kann man bei Durchführung der Reaktion mit Kobaltsulfatlösung beobachten, während bei der ebenfalls von Meigen angegebenen Reaktion mit einer Lösung von Ferrosulfat oder Mohrschem Salz der Unterschied sich bei Gegenwart der entsprechenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd nur durch eine vorübergehende Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt, während der schließlich erhaltene dunkelgrüne Niederschlag sich von dem normalen nicht wesentlich unterscheidet.[2]) Auf die sonstigen Ausführungen Vaubels über die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat habe ich zunächst keine Veranlassung näher einzugehen, da es sich mir hier nur um die

[1]) In ähnlicher Weise äußert sich auch die Wirkung sehr geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf die blau gefärbte alkalische Lösung des Kobaltoxyduls in konzentrierter Kalilauge. Vgl. H. Ditz, Chem. Ztg. 25, 111 (1901).

[2]) Mit größeren Wasserstoffsuperoxydmengen würde natürlich schließlich kein dunkelgrüner, sondern ein brauner Niederschlag von Eisenhydroxyd resultieren. Wird Kalkspat mit der (0,02 % Superoxydsauerstoff) entsprechenden Menge H_2O_2 versetzt, so gibt er mit Kobaltnitratlösung zunächst ebenfalls eine bräunliche Färbung. Gleichgültig ob freies Kalkhydrat oder basisches Carbonat im Aragonit vorhanden wäre,

Überprüfung der den vermeintlichen Superoxydgehalt im Kalkhydrat bzw. im Aragonit betreffenden Angaben gehandelt hatte.

Die Bildung eines Peroxydhydrates bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat, zuerst vor mehr als 8 Jahren von Tarugi und neuerdings von Vaubel angeblich nachgewiesen, wäre als eine bis dahin übersehene Eigenschaft eines sonst so wohlbekannten Produktes von so ausgedehnter und mannigfacher Anwendung in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht von besonderem Interesse gewesen. Denn durch die unter diesen Umständen eintretende Bildung eines Peroxyds würden bei manchen Anwendungen des Kalkhydrats unsere Anschauungen über die Art seiner Wirkung oder den Verlauf der hierbei stattfindenden Reaktionen wesentliche Änderungen erfahren haben. Ich verweise z. B. auf das Weldonverfahren, bei welchem die Oxydation des in Wasser suspendierten Manganoxydulhydrats durch Luftsauerstoff bei Gegenwart eines Überschusses von Kalkhydrat verläuft, und wobei, wie bekannt, nicht nur der Oxydationsgrad, sondern ganz besonders auch die Oxydationsgeschwindigkeit durch den vorhandenen Kalküberschuß wesentlich beeinflußt wird, Vorgänge, die wohl durch Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebracht, aber noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärt worden sind. Die Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat durch Einwirkung von Luft bei gewöhnlicher Temperatur würde da und auch in anderen Fällen ein neues Moment gebracht haben, so wie dies auch von Vaubel für die Korrosion von Bleiröhren durch Kalkmörtel und für die Wirkung des Kalkhydrats als Desinfektionsmittel in Betracht gezogen worden ist.

Leider muß ich auf Grund meiner Versuche sagen, daß weder Tarugi noch Vaubel einen Beweis für die Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat

---

müßte vorhandenes Superoxyd bei obigen Reaktionen, so wie Wasserstoffsuperoxyd in Reaktion treten. Nach obigen Versuchen würden aber dann manche der charakteristischen Reaktionen des Aragonits nicht mehr erhalten werden. (Bei der Kobaltnitratreaktion wird übrigens die normale Färbung des Aragonits schon durch so geringe Mengen H_2O_2 deutlich verändert, daß diese Reaktion unter Umständen zum qualitativen Nachweis von H_2O_2 verwendet werden könnte.)

bei gewöhnlicher Temperatur erbracht haben, indem ihre Reaktionen, soweit ich sie bestätigen konnte, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern hauptsächlich auf im Kalkhydrat vorhandenes Eisen bzw. auf gebildetes Nitrit zurückzuführen sein dürften. Ebenso muß ich das von Vaubel behauptete Vorkommen von Superoxyd im Aragonit für sehr unwahrscheinlich und für durchaus unbewiesen ansehen. Konnte ich ferner seinerzeit (a. a. O.), ohne die von Tarugi beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, den Beweis für die Unrichtigkeit der von ihm darauf basierten Hypothese über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks rechnungsmäßig erbringen, so glaube ich jetzt sagen zu können, daß auch die Grundlage seiner Hypothese, die Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat, durch die von ihm beobachteten Reaktionen nicht bewiesen erscheint.

Prag, im Dezember 1912.

Rationelle Darstellung einiger Benzolhomologen;

von

Franz Kunckell und **Georg Ulex.**

(Abhandlung II.)

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Im Band 86 dieser Zeitschrift haben wir schon kurz über dieses Thema berichtet. Im folgenden wollen wir näher auf die erzielten Resultate eingehen.

I. Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Benzol und Toluol entstehen.

Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Benzol:

Auf folgende Weise erhielten wir aus einem Gemisch von 20 g Benzol und 5 g Chlorkohlensäuremethylester, dem wir 13 g fein verriebenes Aluminiumchlorid in Portionen zu

2 g hinzufügten, Toluol und m-Xylol. Nach den ersten Zusätzen trat stürmische Reaktion unter Selbsterwärmung ein und Kohlensäure und Salzsäure entwichen.[1]) Nachdem die Gesamtmenge des Aluminiumchlorids eingetragen war und die Reaktion träger wurde (nach etwa $^1/_2$ Stunde), erwärmten wir das Reaktionsgemisch zur Vollendung der Reaktion noch ungefähr eine Viertelstunde lang am Steigrohr auf dem Wasserbade. Als sich auch nun keine Reaktion mehr zeigte, ließen wir das dunkelbraune Gemisch erkalten und fügten abermals 2 g Chlorkohlensäuremethylester hinzu. Sofort trat wieder eine heftige Reaktion ein, die schnell (in 5 Minuten) beendet war. Alsdann wurde nochmals dem Gemisch in ungefähr demselben Zeitraume 2 mal 1,5 g Chlorkohlensäuremethylester hinzugefügt. Jedesmal trat nach dem Zusatz des Esters heftige Reaktion ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade (ca. 2 Min.) war die Reaktion beendet. Nach einigem Stehen bildete das Reaktionsgemisch zwei Schichten. Die obere Schicht war farblos, die untere Schicht war braunrot und dickflüssig. Alsdann wurde die ganze Masse in mit Salzsäure versetztes Eiswasser eingetragen.

Unter heftigem Zischen und Ausstoßen ätzender Dämpfe zersetzte sich die Aluminiumdoppelverbindung, und es resultierte ein hellgelbes Öl. Dieses wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach kurzem Behandeln mit metallischem Natrium (zur Entfernung von Halogen) der Äther verdampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurden zwei Fraktionen in verhältnismäßig großer Menge erhalten. Die erste ging von 100° bis 125° über, aus dieser wurden ungefähr 2 g Toluol (110°) erhalten; die zweite Fraktion von 125°—140° ergab etwa 1 g m-Xylol (Sdp. 139°), das m-Xylol wurde genau identifiziert durch Überführung in das Sulfamid:[2])

$$C_6H_3(\underset{1.3}{CH_3})_2\underset{4}{SO_2NH_2}.$$

Eine ganz geringe Menge, deren Weiterverarbeitung sich nicht lohnte, blieb zurück.

[1]) Indem wir das entweichende Gas zuerst durch Silbernitratlösung von Salzsäure befreiten, wiesen wir die Kohlensäure durch Einleiten des Gases in Barytwasser nach.

[2]) Jacobsen, Ber. 10, 1015 (1877).

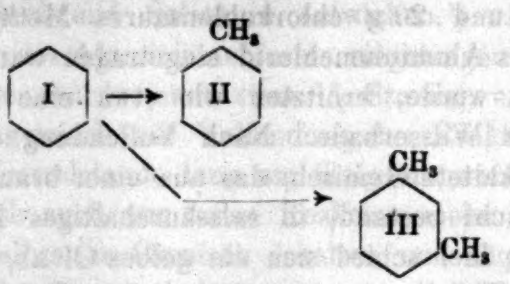
Bei der Einwirkung von chlorkohlensaurem Methyl auf Toluol ließen wir 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid auf 20 g Toluol und 20 g chlorkohlensaures Methyl einwirken. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen war und die Retakion träger wurde, erhitzten wir etwa eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade. Nach Vollendung der Reaktion wurde das erkaltete Gemisch, das aus einer braunen und einer farblosen Schicht bestand, in salzsäurehaltiges Eiswasser gegossen. Auch hier schied sich ein gelbes Öl ab, das auf oben beschriebene Weise getrennt wurde. Das Rohprodukt hatte einen angenehm aromatischen Geruch. Durch fraktionierte Destillation wurden die entstandenen Kohlenwasserstoffe getrennt. Auch hier erhielten wir hauptsächlich zwei Fraktionen, die eine von 130° bis 150°, die andere von 150° bis 180°. Fraktion I bestand aus p-Xylol[1]), bewiesen durch Darstellung der Sulfonsäure und Überführung derselben in das Sulfamid. Nach den Arbeiten von E. Ador und A. Rilliet[2]) soll bei der Friedel-Craftsschen Synthese durch Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol (500,0) und Aluminiumchlorid (15 bis 20 %) bei 75° — 80° unter gelindem Druck (5—6 cm Quecksilber) während 48 Stunden in der Hauptsache m-Xylol neben 5 prozent. p-Xylol entstehen, außerdem Pseudocumol und wenig Mesitylen.

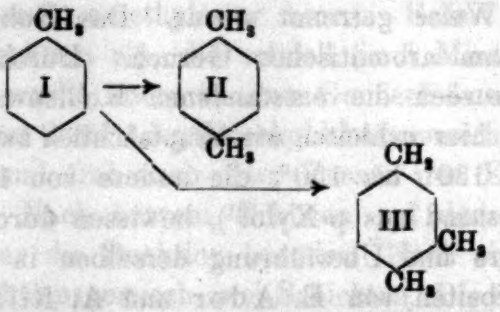
Drei Jahre später fand jedoch Jacobsen[3]), als er die Versuche der vorgenannten Chemiker nachprüfte, daß kein m-Xylol, wenig p-Xylol und hauptsächlich o-Xylol bei vorstehendem Versuch entsteht.

Die Fraktion II von 150°—180° lieferte beim Reinigen fast ausschließlich Pseudocumol, bei 169,5° siedend. Zum Beweise wurde auch hieraus die Sulfonsäure und das Sulfamid[4]) nach Jacobsen hergestellt. Nach den beiden unten angegebenen Literaturstellen fand Jacobsen zuerst für das Sulfamid den Schmp. 175°—176°, den er 10 Jahre später durch Abspaltung der Sulfamidgruppe und Wiedereinführen derselben bei 181° fand. Wir fanden den Schmp. 176° und haben keine

[1]) Jacobsen, Ber. 10, 1009 (1877).
[2]) Ber. 11, 1627 (1878).
[3]) Ber. 14, 2624 (1881).
[4]) Ber. 9, 257 (1876); Ber. 19, 2514 (1886).

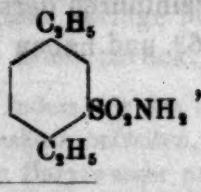
weitere Reinigung dieses Körpers, da ja Jacobsen auch diesen Schmelzpunkt angibt, vorgenommen.





II. Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Benzol und Toluol gebildet werden.

Bei der Reaktion von 20 g Chlorkohlensäureäthylester mit einer Mischung von 25 g Benzol und 15 g fein verriebenem Aluminiumchlorid erhielten wir unter heftiger Reaktion und Entweichen von Salzsäure und Kohlensäure eine dunkelrote Flüssigkeit. Zur Beendigung der Reaktion mußte auch hier kurz auf dem Wasserbade erwärmt werden. Nach dem Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung mit salzsäurehaltigem Eiswasser, Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther, und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium, Verjagen des Lösungsmittels, gelangten wir nach fraktionierter Destillation fast ausschließlich zu p-Diäthylbenzol (Sdp. 182° bis 183°). Auch hier wurde die Stellung der Äthylgruppen durch Darstellung des Sulfamides[1]) bewiesen:



, Schmp. 85°, Ausbeute ungefähr 5 g.

[1]) Ber. 22, 316 (1889).

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Toluol unter denselben Bedingungen (wie vorstehend beschrieben) gelangten wir zu ungefähr 4–5 g Kohlenwasserstoff, der folgende Analyse ergab.

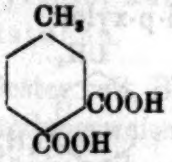
0,1224 g gaben 0,3994 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.

Ber. für Diäthyltoluol $(C_6H_3(C_2H_5)_2.CH_3) = C_{11}H_{16}$:

C 89,2 H 10,8 %

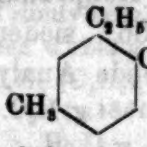
Gef. C 89,5 H 11,0 „ .

Um die Stellung der Radikale zu beweisen, oxydierten wir das erhaltene Diäthyltoluol mit verdünnter Salpetersäure durch 48stündiges Erhitzen am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Säurelösung schieden sich gelbe Flocken ab, die wir in salzsaurer Lösung mit Zinn reduzierten, um entstandene Nitroverbindungen als salzsaures Amidoprodukt in Lösung zu bringen. Die restierende weißgelbliche Masse wurde in verdünnter Lauge gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure die Oxydationsprodukte ausgeschieden. Wir erhielten so zwei Säuren, eine leicht lösliche (in Wasser), bei 118° schmelzend, die andere kaum löslich in Wasser, schmelzend bei 152°. Von der letzteren Säure wurde verhältnismäßig wenig erhalten. Die bei 152° schmelzende Säure ist nach den Angaben der Literatur[1]) die Methylphtalsäure beistehender Konstitution:



Eine Homophtalsäure des Schmp. 118° gibt es in der Literatur nicht; da uns nur wenig dieser Säure zur Verfügung stand, haben wir sie nicht näher untersucht, wissen auch nicht, ob sie einbasisch oder zweibasisch ist.

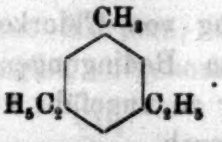
Aus Toluol und Chlorkohlensäureäthylester haben wir also fast ausschließlich 1,2-Diäthyl-5-methylbenzol erhalten:



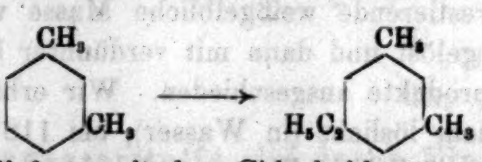
, Sdp. 200°–203°.

Dieses Produkt ist bisher noch nicht bekannt, sondern nur das symmetrische Methyldiäthylbenzol[2]), Sdp. 198°—200°:

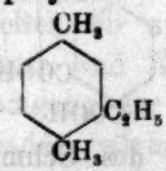
[1]) Mon. Chem. 12, 624. [2]) Ber. 7, 1434.



m-Xylol lieferte auf vorbeschriebene Weise mit Chlorkohlensäureäthylester ein bei 182°—188° (25 %) siedendes blaßgelbes Öl, welches bei mehrmaligem Fraktionieren farblos wurde und denselben Siedepunkt behielt. Zum Nachweis der Stellung wurde auch hier durch zweitägiges Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde von den beigemischten Nitroverbindungen befreit, worauf wir eine schön krystallisierende Säure erhielten, die den Schmelzpunkt 165°—166° hatte. Es war dies Mesitylensäure.[1]) Mithin kommt dem gewonnenen Äthyl-Xylol die symmetrische Strukturformel zu:



p-Xylol lieferte mit dem Chlorkohlensäureäthylester unter denselben Umständen ebenfalls nur ein Äthyl-Xylol. Das Rohprodukt destillierte bei 180°—188° (Ausbeute ca. 40 %). Bei der Rektifikation erhielten wir ein bei 183°—185° siedendes farbloses Öl: das Äthyl-p-xylol:



0,1488 g ergaben 0,4878 g CO_2 und 0,1410 g H_2O.

Ber. für Äthylxylol ($C_6H_3.(CH_3)_2.C_2H_5$) = $C_{10}H_{14}$:

C 89,55 H 10,45 %

Gef. C 89,4 H 10,5 „ .

Aus 10 g Cumol gelangten wir auf demselben Wege zu etwa 4 g bei 200°—260° siedendem Rohprodukt, welches bei der Rektifikation ein bei 250°—256° siedendes, teerartig riechendes Produkt lieferte, das folgende Analyse ergab.

0,1556 g ergaben 0,5066 g CO_2 und 0,1584 g H_2O.

Ber. für $C_6H_3.C_3H_7.(C_2H_5)_2$ = $C_{13}H_{20}$:

C 88,6 H 11,36 %

Gef. C 88,8 H 11,3 „ .

[1]) Ann. Chem. 141, 144 (1867).

Also war ein Diäthylcumol ($C_{13}H_{20}$) entstanden. Da die Ausbeute verhältnismäßig gering war, haben wir von einer näheren Untersuchung vorläufig Abstand genommen. In der Literatur sind derartige Verbindungen, die sich vom Cumol ableiten, leider noch nicht zu finden. Zu einer gewissen Erklärung der entstehenden Verbindungen ließen wir noch Chlorkohlensäuremethylester mit Cumol reagieren und gelangten so zu zwei Substanzen. Eine bei 195°—210°, die andere bei 215° bis 225° siedend; beide rochen teerartig. Das bei 195°—210° siedende Derivat ergab, wie folgende Analyse zeigt, ein Dimethylcumol, von dem wir aber auch leider keine Konstitution angeben können.

0,1214 g gaben 0,3963 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}$:	Gef.:
C	89,2	89,0 %
H	10,8	10,9 „ .

Chlorkohlensäureäthylester mit halogenhaltigen Benzolhomologen zur Reaktion gebracht, lieferte nach der Analyse keine einheitlichen Verbindungen. Ebenso negativ verlief die Reaktion mit Naphtalin; sie ergab kein gewünschtes Produkt.

III. Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäure isobutylester auf Benzol und Toluol entstehen.

Chlorkohlensäureisobutylester mit Benzol in Reaktion gebracht, lieferte nach Darstellungsweise I[1]) ungefähr 28 % Dibutylbenzol, bei 225°—235° siedend, und ungefähr 15 % Tributylbenzol.

Analyse des Dibutylbenzols.

0,1704 g ergaben 0,5498 g CO_2 und 0,1766 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_4.(C_4H_9)_2 = C_{14}H_{22}$:	Gef.:
C	88,42	88,0 %
H	11,57	11,5 „ .

Analyse des Tributylbenzols.

0,1322 g ergaben 0,4242 g CO_2 und 0,1464 g H_2O.

	Ber für $C_6H_3.(C_4H_9)_3 = C_{18}H_{30}$:	Gef.:
C	87,8	87,5 %
H	12,2	12,3 „ .

Um nachzuweisen, in welcher Form die Butylradikale ein-

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 519 (1912).

getreten waren, stellten wir auf die zweite Darstellungsart[1]) ein Butylbenzol her. Indem wir das Sulfamid herstellten, erhielten wir das von W. Kelbe und G. Pfeiffer[2]) schon früher isolierte Sulfamid des Tertiärbutylbenzols:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\ C_4H_9\ (\text{tertiär})\end{cases}.$$

Die Konstitution dieses Tertiärbutylbenzols wurde nachgewiesen von Michael Senkowski.[3])

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureisobutylester auf Toluol ergab auf demselben Wege nach Darstellung I ungefähr 31 % eines bei 241°—247° siedenden hellgelben Öles.

0,1706 g ergaben 0,5566 g CO_2 und 0,1698 g H_2O.

Ber. für $C_6H_3.CH_3.(C_4H_9)_2 = C_{15}H_{24}$:		Gef.:
C	88,2	89,0 %
H	11,8	11,1 „ .

Nach Darstellung II gewannen wir ungefähr 25 % Butyltoluol, Sdp. 190°—195°.[4])

Auch das von Kahlbaum, Berlin, käufliche chlorkohlensaure Amyl gibt entsprechende Reaktionsprodukte; so lieferte die Darstellung II ungefähr 30 % Amyltoluol, siedend bei 205°—210°. Durch Oxydation mit Chromsäure in Schwefelsäure wiesen wir die p-Stellung nach, durch Terephtalsäure.

Die bisher bekannte gebräuchlichste Darstellungsmethode homologer Benzolderivate, die Friedel-Craftssche Synthese, liefert mit Halogenalkylen, wie folgende Tabelle zeigt, nebenstehende Derivate.

Benzol und Chlormethyl ergeben nach Friedel-Crafts[5]) je nach der Menge des Chlormethyls und abhängig von der Menge Aluminiumchlorids Toluol und die höher methylierten Derivate[6]) desselben, ohne daß die Reaktion bei einem bestimmten Kohlenwasserstoff stehen bleibt.

Aus Toluol mit Chlormethyl erhält man:[7])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 520 (1912).

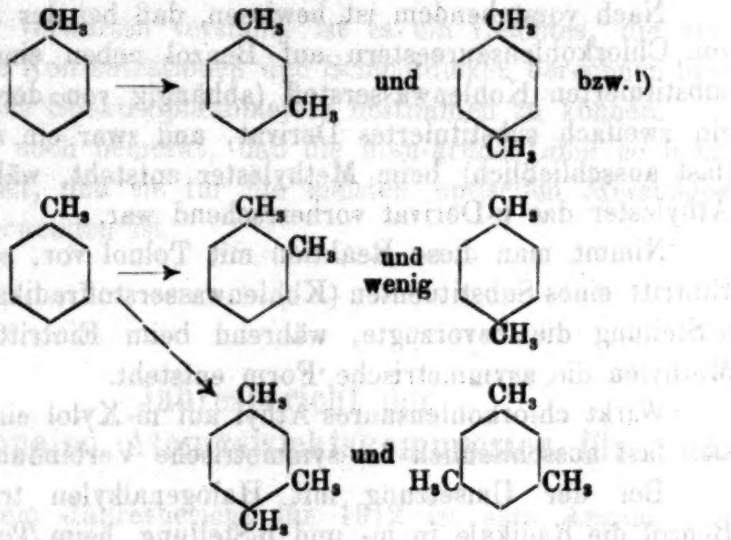
[2]) Ber. 19, 1724 (1886). [3]) Ber. 23, 2412 (1890).

[4]) Goldschmidt, Ber. 15, 1067 (1882), gibt für p-Butyltoluol denselben Siedepunkt an.

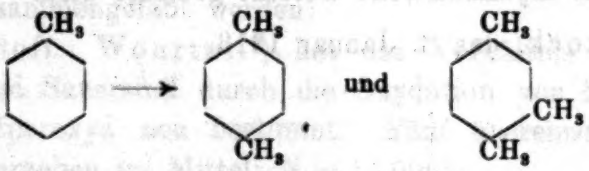
[5]) Bull. Soc. Chim. [N. S.] 27, 330.

[6]) Bull. Soc. Chim. [N. S.] 29, 481.

[7]) Ber. 11, 1627; Ber. 12, 329.

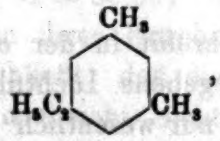


Wir erhielten nach obigen Angaben aus Toluol und chlorkohlensaurem Methyl hauptsächlich folgende Derivate:

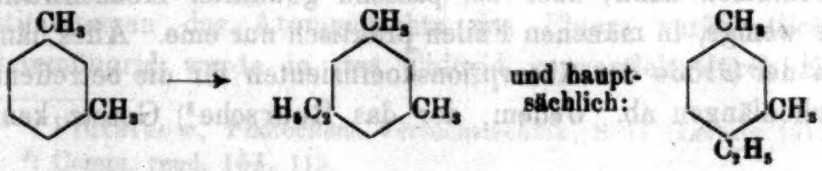


und aus Chlorkohlensäureäthylester die entsprechenden Verbindungen.

Bei der Reaktion von Chlorkohlensäureäthylester mit m-Xylol gelangten wir zu:



während die Reaktion mit Bromäthyl folgende Verbindungen lieferte: [2])



[1]) Ber. 14, 2624 (1881).
[2]) Ber. 23, 992 (1890).

Nach vorstehendem ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Benzol neben einem einfach substituierten Kohlenwasserstoff (abhängig von der Reaktion), ein zweifach substituiertes Derivat, und zwar ein m-ständiges (fast ausschließlich) beim Methylester entsteht, während beim Äthylester das p-Derivat vorherrschend war.

Nimmt man diese Reaktion mit Toluol vor, so ist beim Eintritt eines Substituenten (Kohlenwasserstoffradikal) stets die p-Stellung die bevorzugte, während beim Eintritt von zwei Methylen die asymmetrische Form entsteht.

Wirkt chlorkohlensaures Äthyl auf m-Xylol ein, so bildet sich fast ausschließlich die symmetrische Verbindung.

Bei der Umsetzung mit Halogenalkylen treten beim Benzol die Radikale in m- und p-Stellung, beim Toluol treten o- bzw. m-Verbindungen auf, und beim m-Xylol tritt fast ausschließlich das neu eintretende Radikal in die 4-Stellung, so daß das asymmetrische Derivat gebildet wird.

Rostock, den 3. Januar 1913.

Bemerkung zu der Berichtigung[1]) von Herrn Ernst Deussen;

von

Joh. Plotnikow.

Herr Deussen schreibt in der erwähnten Berichtigung, daß das von mir angegebene Lichtfilter für die blau-grüne Linie 491,6 $\mu\mu$ [2]) „wohl nur wesentlich“ die hellgrüne Linie 546 durchlasse. Darauf möchte ich bemerken, daß jeder Farbstoff bei genügend schwacher Konzentration überhaupt alle Linien durchlassen kann, aber bei passend gewählter Konzentration nur wenige, in manchen Fällen praktisch nur eine. Alles hängt von der Größe der Absorptionskoeffizienten für die betreffende Wellenlängen ab. Jedem, der das Beersche[3]) Gesetz kennt

---

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 96 (1913).

[2]) Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 20 (Leipzig, 1912).

[3]) Daselbst S. 132.

und es zu verwerten versteht, ist es ein Leichtes, die entsprechenden Konzentrationen und Schichtdicken berechnen bzw. mit Hilfe des Spektralphotometers bestimmen zu können.

Es sei noch bemerkt, daß die blau-grüne Linie so lichtschwach[1]) ist, daß sie für die meisten optischen Messungen nicht zu verwenden ist.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913.

Seit dem Jahresbericht für 1912 ist eine Anzahl von wichtigen Abhandlungen über die Atomgewichte erschienen. Auch liegen einige Arbeiten vor, welche zu spät anlangten, um damals erwähnt zu werden. Folgendermaßen können diese Arbeiten zusammengefaßt werden:

Stickstoff. Wourtzel[2]) hat das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff durch die Oxydation von Stickoxyd Stickstoffperoxyd neu bestimmt. Fünf übereinstimmende Messungen ergeben im Mittel: $N = 14{,}0068$.

Kalium und Chlor. Staehler und Meyer[3]) haben sorgfältige Analysen von Kaliumchlorat gemacht, wobei sie besondere Vorsichtsmaßregeln gegen die Verunreinigung durch das Chlorid anwendeten. Ihre Schlußreihen ergeben im Mittel $KCl = 74{,}5551$, woraus $K = 39{,}097$ und $Cl = 35{,}458$ folgt. Bezüglich der Diskussion ihrer Ergebnisse ist auch Guye[4]) nachzusehen, welcher schließt, daß die oben erwähnte Verunreinigung wenn auch vielleicht nicht vollständig, so doch jedenfalls genügend beseitigt worden ist, um sie praktisch vernachlässigen zu können.

Fluor. Mc Adam und Smith[5]) haben zwei vorläufige Bestimmungen des Atomgewichts des Fluors veröffentlicht. Natriumfluorid wurde in das Chlorid verwandelt durch Er-

---

[1]) Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 17 (Leipzig 1912).
[2]) Compt. rend. 154, 115.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. 71, 368.
[4]) Journ. Chim. Phys. 10, 145.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 592.

hitzen in trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff, und aus dem Verhältnis zwischen den Gewichten wurde das Atomgewicht berechnet. Die beiden gefundenen Werte sind F = 19,0176 und 19,0133.

Phosphor. Aus Analysen von Phosphortribromid haben Baxter, Moore und Boylston[1]) gefunden, daß im Mittel von drei Reihen P = 31,027 folgt, wenn Ag = 107,88 ist. Dies stimmt recht gut mit dem frühen Ergebnis von Baxter und Jones am Silberphosphat überein. Weitere Untersuchungen über Phosphortrichlorid sind in Aussicht gestellt.

Quecksilber. Easley und Brann[2]) haben durch die Analyse von Merkuribromid Hg = 200,64 gefunden. Dies bestätigt die frühere Bestimmung von Easley an dem Chlorid.

Selen. Kuzma und Krehlik[3]) haben das Atomgewicht von Selen durch Reduktion von Selendioxyd mit Schwefeldioxyd neu bestimmt. Der Mittelwert von zehn Bestimmungen ist Se = 79,26.

Tellur. Harcourt und Bakker[4]) haben die Untersuchungen von Flint in Zweifel gezogen, welcher den Anspruch erhoben hatte, das bisherige Element Tellur in zwei Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht gespalten zu haben. Sie wiederholten seine Methode der Fraktionierung und fanden an der vierten Fraktion Te = 127,54. Dieses stimmt mit der Zahl überein, welche von Bakker und Bennett 1907 gefunden worden ist. Ähnliche Fraktionierungen sind auch von Pellini[5]) ausgeführt worden, welcher gleichfalls keinerlei Andeutung eines Tellurs von niedrigem Atomgewicht gefunden hat.

Radium. Hönigschmid[6]) hat durch sorgfältige Analysen von verhältnismäßig großen Mengen Radiumchlorid Ra = 225,95 gefunden. Andererseits haben Gray und Ramsay[7]) unter Verwendung sehr kleiner Mengen von Material und durch Um-

[1]) Proc. Amer. Acad. 47, 585; Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 259.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 137.
[3]) Abh. d. Kgl. Franz Josephs Akademie 19, Nr. 13 (1910). Mitgeteilt von Prof. B. Brauner.
[4]) Journ. Chem. Soc. 99, 1311.
[5]) Atti Acc. Lincei 21, 218.
[6]) Monatsh. Chem. 33, 253.
[7]) Proc. Roy. Soc. 86 A, 270.

wandlung des Bromids in das Chlorid Ra = 226,36 übereinstimmend mit früheren Bestimmungen von Frau Curie und Thorpe gefunden. Bevor dieser Unterschied zwischen Hönigschmids niedrigem Werte und dem höheren erklärt ist, erscheint es nicht zweckmäßig, die in der Tabelle angegebene Zahl zu ändern.

Tantal. Die Bestimmungen dieses Atomgewichts von Chapin und Smith[1]) sind durch die Hydrolyse von Tantalpentachromid gemacht worden. Der Mittelwert von acht Bestimmungen ergab Ta = 181,80, welche Zahl etwas höher ist als die von Balke aus ähnlichen Analysen des Pentachlorids gefundene.

Iridium. Hoyermann[2]) fand durch fünf Reduktionen von $(NH_4)_2IrCl_6$ in Wassterstoff Ir = 192,613.

Holmium. Sechs Bestimmungen des Atomgewichts von Holmium durch Holmberg[3]) ergaben Ho = 163,45. Als Methode diente das wohlbekannte Sulfatverfahren.

Ebenso liegen annähernde Bestimmungen der Atomgewichte von Blei, Zink und Kupfer durch Pecheux[4]) und von Calcium durch Oechsner de Coninck[5]) vor. Die erhaltenen Zahlen sind nicht entscheidend genug, um ihre Aufnahme in die Tabelle zu rechtfertigen, da die angewendeten Methoden keine große Genauigkeit verbürgen.

In der Tabelle für 1913 wird demgemäß nur eine Änderung vorgeschlagen, nämlich die Einfügung von Holmium, für welches bisher keine zuverlässige Atomgewichtsbestimmung vorlag. Zwei oder drei andere Änderungen von geringer Bedeutung könnten gemacht werden, doch scheint es nicht wünschenswert, solche Änderungen allzu häufig vorzunehmen.

Gezeichnet

Clarke, Thorpe, Ostwald, Urbain.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1497.

[2]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **42**, 278.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 226.

[4]) Compt. rend. **154**, 1419.

[5]) Compt. rend. **153**, 1579.

Internationale Atomgewichte.

1913.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium*	164,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CIII. Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β-Stellung nicht substituierten Pyrrolrings;

von

W. König und **R. Schreckenbach.**[1])

III. Mitteilung: Über die Einwirkung von Bromcyan-Pyridin auf Indole.[2])

In einer früheren Arbeit des einen von uns ist in eingehender Weise dargelegt worden, daß in β-Stellung nicht mit Substituenten behaftete Indole, deren Reaktionsfähigkeit bisher immer nur in Parallele zu derjenigen von Phenolen gestellt worden war, sich mindestens ebensogut mit primären — insbesondere aromatischen — Aminen vergleichen lassen, indem die in der Indoleninform der Indole vorhandene Methylengruppe in weitgehendem Maße einer primären Amidogruppe entspricht. Auf Grund dieser Anschauungen sind bereits zwei neue Reaktionen der Indole ausfindig gemacht worden, über welche a. a. O. berichtet worden ist. Im Folgenden soll über eine dritte derartige Reaktion, die ebenfalls die außerordentlich große Analogie zwischen Indolen und primären Aminen erkennen läßt, Näheres mitgeteilt werden.

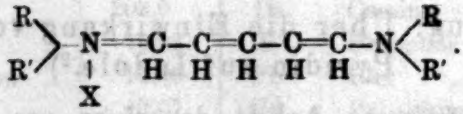
Bekanntlich gelingt es leicht, durch die verschiedenartigsten Agentien[3]) den Stickstoff des Pyridinringes von der mit ihm verbundenen Kette konjugierter Methingruppen loszulösen, indem man ihn an gewisse negative Radikale bindet, während gleichzeitig das Pyridinkohlenstoffskelett mit den Resten primärer oder sekundärer aromatischer Amine ver-

[1]) Vgl. die Dissertation von R. Schreckenbach: Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit von in β-Stellung nicht substituierten Indolen; Dresden 1910.

[2]) Frühere Mitteilungen siehe dies. Journ. [2] 84, 194, 216.

[3]) Dies. Journ. [2] 83, 97, 325.

knüpft wird. Läßt man also beispielsweise — nach dem Vorgang von Zincke — Dinitrochlorbenzol oder — nach dem von König — Bromcyan auf Pyridin wirken, so hat man in den entstehenden Additionsprodukten eine Art Pyridiniumsalze vor sich, die sich in einem für die Aufspaltung besonders günstigen Zustand befinden und deshalb spezifische Reagentien auf das Vorhandensein primärer oder sekundärer aromatischer Aminogruppen darstellen. Die hierbei entstehenden sogenannten Pyridinfarbstoffe lassen sich als Salze von Glutaconaldehyd-Dianiliden auffassen, wonach ihnen die Strukturformel (I) zukommt.[1])

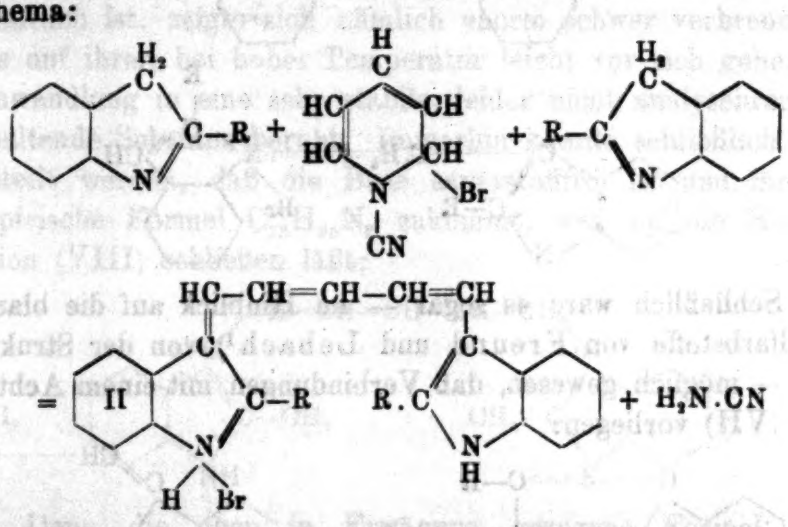
I. 

Besonders leicht, weil vorzüglich krystallisierbar, lassen sich die von primären aromatischen Aminen derivierenden Farbstoffe gewinnen, zumal wenn man Bromcyan zur Aufspaltung verwendet, das von allen bisher untersuchten Verbindungen den Pyridinring am leichtesten sprengt und als Nebenprodukt das in allen Solventien leicht lösliche Cyanamid liefert.

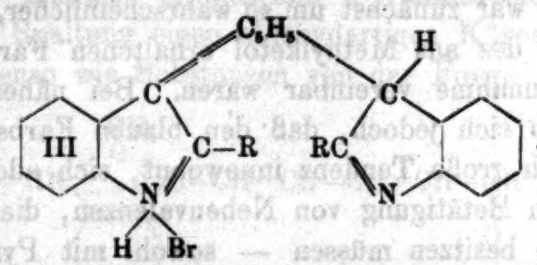
Es war deshalb mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehen, daß Indole analoge Farbstoffe geben würden. Der Versuch

[1]) Diese — von Zincke aufgestellte — Strukturformel trägt zwar nicht allen Eigenschaften der Farbstoffe Rechnung, sie ist aber vom Standpunkte der formalen Valenzlehre aus, die auf die Einzeichnung von Nebenvalenzbeziehungen verzichtet, immer noch als der adäquateste Ausdruck der Konstitution zu betrachten. Sie kann als eine Art „chinoider" Formel aufgefaßt werden und entspricht ziemlich weitgehend der chinoiden Formel der Triphenylmethanfarbstoffe. Wie diese letzteren indessen besser durch die von Willstätter sowie von Kauffmann bzw. Gebhard aufgestellten allgemeineren Formeln zu versinnbildlichen sind, die beide dem „merichinoiden" Zustand der Farbstoffe Rechnung tragen, so müssen auch die Pyridinfarbstoffe durch eine solche allgemeinere Strukturformel gekennzeichnet werden. Ein dahingehender Versuch ist von dem einen von uns bereits gemacht worden, vergl. dies. Journ. [2] 85, 365. Eine genauere Begründung der dort gegebenen Formulierung wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit erfolgen. In der vorliegenden Mitteilung soll jedoch, da sie es an sich nicht mit der Konstitution der Pyridinfarbstoffe, sondern nur mit dem Parallelismus zwischen Indolen und Aminen zu tun hat, der Einfachheit halber nur von der Zinckeschen Formel Gebrauch gemacht werden.

bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme, indem mittels Bromcyan[1]) prächtig krystallisierende, blaue, basische Farbstoffe erhalten wurden. Ihre Bildungsweise und Konstitution mußte sich, in Analogie zu den Aminfarbstoffen, durch das Schema:



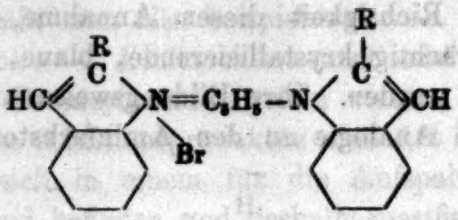
wiedergeben lassen. Denn da sich erfahrungsgemäß eine Kette konjugierter Doppelbindungen immer möglichst lang zu gestalten bestrebt ist, muß sich natürlich die primär entstehende Verbindung (III) in die oben gekennzeichnete (II) verwandeln:



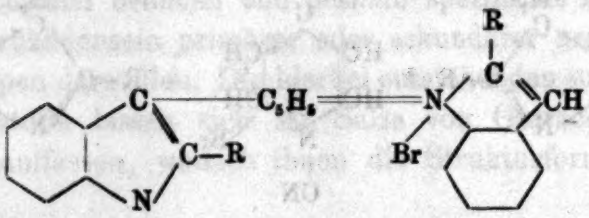
Daß den blauen Farbstoffen wirklich diese Struktur (II) zukommt, war nicht ohne Schwierigkeiten festzustellen. Zunächst lag ja eine ganze Reihe anderer Möglichkeiten vor, die berücksichtigt werden mußten. So konnte man a priori — wenn man sich auf den Standpunkt stellte, daß Indole auch mit ihrer Imidogruppe in den Glutaconaldehydrest eingreifen könnten — den Farbstoffen auch die Struktur (IV) oder die „gemischte" Struktur (V) zuerteilen:

[1]) Dinitrophenylpyridiniumchlorid setzt sich nicht in gleicher Weise um.

IV.

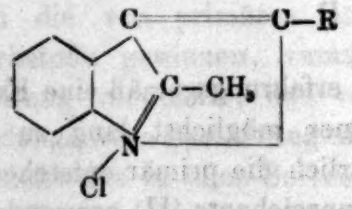


V.

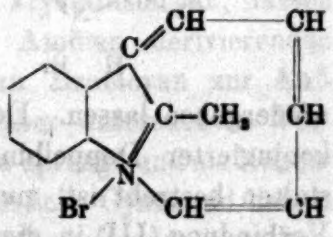


Schließlich wäre es sogar — im Hinblick auf die blauen Indolfarbstoffe von Freund und Lebach[1]) von der Struktur (VI) — möglich gewesen, daß Verbindungen mit einem Achterring (VII) vorliegen:

VI.



VII.

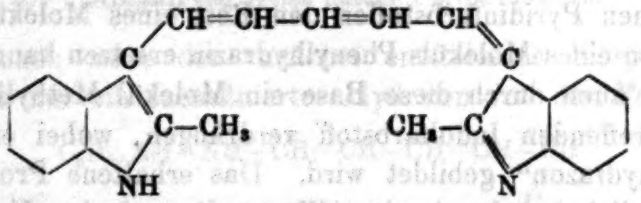


Letzteres war zunächst um so wahrscheinlicher, als Brombestimmungen des aus Methylketol erhaltenen Farbstoffs gut mit dieser Annahme vereinbar waren. Bei näherer Untersuchung ergab sich jedoch, daß den blauen Farbstoffen eine außerordentlich große Tendenz innewohnt, sich additionell — offenbar durch Betätigung von Nebenvalenzen, die sie ja in reichem Maße besitzen müssen — sowohl mit Pyridinsalzen, wie mit Halogenwasserstoffsäuren zu vereinigen. So ergab sich z. B., daß der Farbstoff aus Methylketol bei der Darstellung 1 Mol. Pyridinhydrobromid aufnimmt, das durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen ist. Sucht man ihn auf andere Weise rein zu erhalten, indem man ihn z. B. mit konz. Bromwasserstoffsäure ausfällt, so beobachtet man die Bildung von Polyhydrobromiden, die wegen ihrer leichten Abgabe von Bromwasserstoff schwankende Zusammensetzung aufweisen. Schließlich wurde Klarheit über diese Verhältnisse geschaffen

[1]) Ber. 38, 2640.

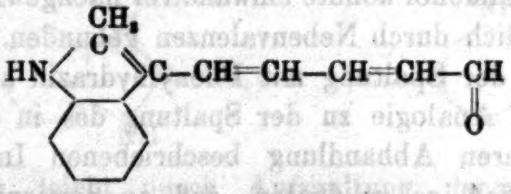
durch genaue Untersuchung der freien Base des Methylketolfarbstoffs, obwohl auch dabei wieder besondere Schwierigkeiten zu überwinden waren. Die Base, die in Form schwarzblauer, in Chloroform mit braunroter Farbe löslicher Nadeln leicht erhältlich ist, zeigte sich nämlich enorm schwer verbrennlich, was auf ihrer, bei hoher Temperatur leicht vor sich gehenden Umwandlung in eine sehr stabile, leider nicht analysenrein zu erhaltende Substanz beruht. Immerhin konnte schließlich festgestellt werden, daß die Base sauerstofffrei ist und ihr die empirische Formel $C_{23}H_{20}N_2$ zukommt, was auf die Konstitution (VIII) schließen läßt:

VIII.



Denn die oben in Erwägung gezogene Formel (IV) scheidet schon deswegen aus, weil β-substituierte Indole, wie Skatol, keine Farbstoffbildung zeigen. Die der Formel (V) entsprechenden Farbstoffe hätten in Analogie zu den aus sekundären Aminen erhältlichen Pyridinfarbstoffen bei der alkalischen Spaltung einen aldehydartigen Körper (IX) geben müssen, ebenso wie Substanzen von der Formel (VII):

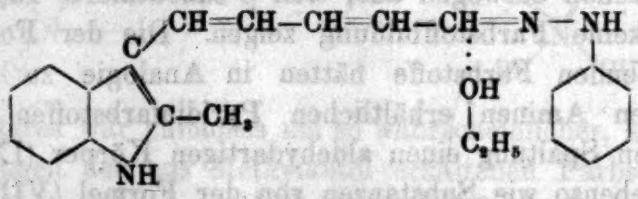
IX.



Ein weiteres gewichtiges Moment für die angenommene Konstitution der Farbstoffe ist ferner darin zu erblicken, daß nach längeren Bemühungen auch die Darstellung verschiedener Farbsalze in wohlcharakterisierter Form gelang, deren Zusammensetzung der Erwartung entsprach. Es wurde nämlich einerseits das Monohydrobromid des oben erwähnten Methylketolfarbstoffs durch Kochen seiner Polyhydrobromide mit Aceton in Gestalt goldglänzender Blättchen analysenrein erhalten, während andererseits aus der freien Base das Farbstoffperchlorat dargestellt werden konnte. Aus Untersuchungen

von Hofmann und Kirmreuther[1]) ist ja bekannt, daß ganz allgemein solche Basen, welche die Erscheinung der Halochromie aufweisen, besonders gut in Form der Perchlorate isolierbar sind, weil erfahrungsgemäß die Bildung saurer Salze, wie sie bei Einwirkung von überschüssiger Halogenwasserstoffsäure leicht erfolgt[2]), bei Verwendung von Überchlorsäure nicht oder nur äußerst selten stattfindet.[3])

Den Schlußstein in der Kette der Beweise für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution der neuen Farbstoffe kann man endlich in den Ergebnissen der Spaltung mit Phenylhydrazin erblicken. Denn ebenso, wie man in den eigentlichen Pyridinfarbstoffen den Rest eines Moleküls Amin durch den eines Moleküls Phenylhydrazin ersetzen kann, ebenso läßt sich auch durch diese Base ein Molekül Methylketol aus dem betreffenden Indolfarbstoff verdrängen, wobei ein gelbes „Phenylhydrazon" gebildet wird. Das erhaltene Produkt lieferte nämlich bei der Analyse Werte, die auf eine Verbindung der Konstitution (X) hindeuten:

X. 

Der Äthylalkohol konnte einwandfrei nachgewiesen werden. Er ist vermutlich durch Nebenvalenzen gebunden. — Was den Mechanismus der Spaltung mit Phenylhydrazin anbelangt, so ist er wohl in Analogie zu der Spaltung des in der oben erwähnten früheren Abhandlung beschriebenen Indylindolidenmethanfarbstoffs[4]) so zu deuten, daß an demjenigen Kohlenstoffatom der chromophoren Pentamethinkette, welches dem β-C-Atom des Indylrestes benachbart ist, freie Valenzbeträge auftreten können, welche das Eingreifen des Phenylhydrazins

[1]) Ber. 42, 4856.

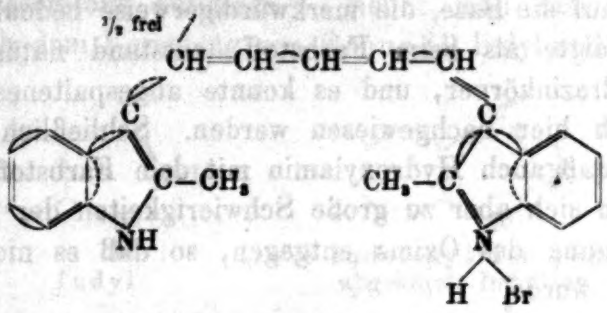
[2]) Vgl. hierzu Ber. 42, 385.

[3]) Die tieferfarbigen Salze werden also aus der heller gefärbten Iminbase durch einen ganz ähnlichen Halochromievorgang erzeugt, wie er sich z. B. auch bei der Überführung der Homolkaschen Base in Fuchsin abspielt.

[4]) Dies. Journ. [2] 84, 208.

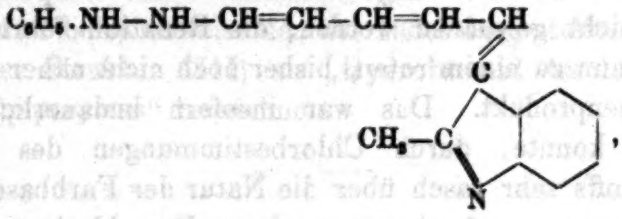
an dieser Stelle ermöglichen, wie man es etwa durch folgendes Schema (XI) versinnbildlichen kann:

XI.

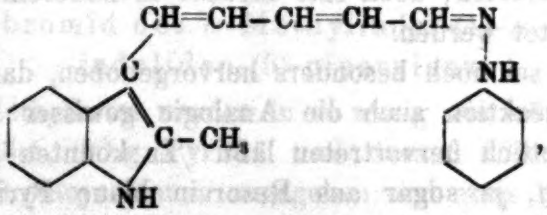


⌒ = inaktive Doppelbindung.
⌓ = Absättigung freier halber Partialvalenzen.

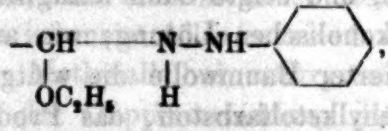
Darnach wäre der zunächst entstehende Körper wahrscheinlich nur ein substituiertes Hydrazin von der Formel:



das sich aber alsbald umlagert durch einen einfachen Bindungswechsel zu:



wobei dann leicht durch Aufspaltung der Doppelbindung zwischen CH und N die Anlagerung von Alkohol in der folgenden Weise ermöglicht wird:



wenn man seine Bindung nicht, wie erwähnt, allein durch Partialvalenzen erklären will.

Mit Säuren bildet dieses Hydrazon, das ja an sich nur wenig gefärbt ist, ein unbeständiges rotes Salz; es verhält

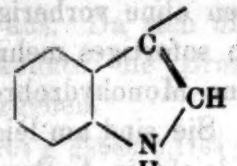
sich insofern also den Phenylhydrazonen aus den bekannten Pyridinfarbstoffen analog. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Base, die merkwürdigerweise bedeutend langsamer erfolgte als beim Farbstoff, entstand natürlich derselbe Hydrazinkörper, und es konnte abgespaltenes Methylketol auch hier nachgewiesen werden. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Hydroxylamin mit dem Farbstoff reagiert. Es stellten sich aber zu große Schwierigkeiten der Isolierung und Reinigung des Oxims entgegen, so daß es nicht weiter untersucht wurde.

Um einige Aufschlüsse über den Umfang der Reaktion zu erhalten, wurden außer dem Methylketolfarbstoff die analogen Verbindungen aus Indol und α-p-Dimethylindol dargestellt. Mit p-Chlormethylketol konnte — wohl infolge verminderter basischer Eigenschaften — der entsprechende Farbstoff nicht gewonnen werden; die Reaktion führte in diesem Falle nur zu einem roten, bisher noch nicht näher untersuchten Zwischenprodukt. Das war insofern bedauerlich, als man hoffen konnte, durch Chlorbestimmungen des betreffenden Farbstoffs sehr rasch über die Natur der Farbbasen Aufschluß zu erlangen. — Auch mit gewissen Pyrrolderivaten, sowie mit n-alkylierten Indolen wurden Versuche angestellt, die positive Resultate lieferten; doch soll darüber in anderem Zusammenhang berichtet werden.

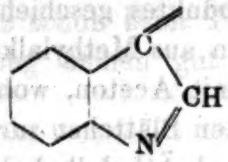
Ferner sei noch besonders hervorgehoben, daß die Bromcyanpyridinreaktion auch die Analogie gewisser Phenole mit Indolen deutlich hervortreten läßt. Es konnten nämlich aus Phloroglucin, ja sogar aus Resorcin blaue Pyridinfarbstoffe erzeugt werden, die indessen so unbeständig waren, daß ihre Reindarstellung bisher nicht geglückt ist. Das Phloroglucinderivat konnte zwar einmal mit Bromwasserstoffsäure abgeschieden werden, und zeigte dann bezüglich der Farbnuance sowohl in der alkoholischen Lösung, wie auch auf der Ausfärbung auf tannierter Baumwolle die weitgehendste Ähnlichkeit mit dem Methylketolfarbstoff, das Produkt zersetzte sich aber zu rasch, als daß es eingehend hätte untersucht werden können.

Schließlich seien noch ein paar Bemerkungen bezüglich der Nomenklatur gemacht. Man kann allgemein die Pyridin-

farbstoffe, wenn man sie auf die „chinoide" Formel zurückführt, als Derivate des 1,3-Pentadien oder Piperylen genannten Kohlenwasserstoffs auffassen.[1]) Nennt man nun die Indolreste nach dem Vorschlag von Freund[2]) Indyl und Indoliden:

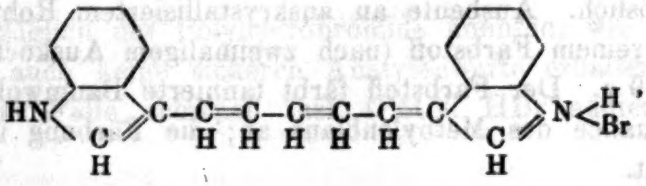


Indyl



Indolenyliden oder abgekürzt: Indoliden,

XII.



so könnte man beispielsweise den aus Indol dargestellten Farbstoff von der Struktur (XII) als „Hydrobromid des Indyl-(1)-indoliden-(5)piperylens" bezeichnen.

Experimenteller Teil.

Farbstoff aus Methylketol.

Hydrobromid des α-Methylindyl-(1)-α-methyl-indoliden-(5)-piperylens.

52 g Methylketol werden in so wenig wie möglich Methylalkohol gelöst, 30 g Pyridin und darauf 200 ccm normale ätherische Bromcyanlösung zugegeben und etwa 1 Stunde lang stehen gelassen. Die Reaktion tritt sofort ein, indem sich die Lösung zunächst dunkel färbt und dann langsam über Gelb und Rot eine schmutzigbraune Farbe annimmt. Die Reaktionswärme ist so groß, daß oft von selbst Sieden eintritt. Nach dem Stehenlassen ist meist Alles zu einem Brei prächtig grün schillernder, aus Methylalkohol umkrystallisierbarer Nadeln erstarrt, die aus der Doppelverbindung des Farbstoffbromids mit einem Mol. bromwasserstoffsauren Pyridins bestehen. Hat

---

[1]) W. König, Habilitationsschrift, Dresden 1906, S. 58.
[2]) Ber. 38, 2643.

man nicht genügend konzentriert gearbeitet oder zu viel Pyridin angewandt, so kann man durch Zugabe von konzentrierter Bromwasserstoffsäure den Farbstoff als Polyhydrobromid ausfällen. Die Reinigung des auskrystallisierten oder dieses ausgefällten Produktes geschieht am besten ohne vorheriges Umkrystallisieren aus Methylalkohol durch sofortiges mehrmaliges Auskochen mit Aceton, wobei das reine Monohydrobromid in goldglänzenden Blättchen zurückbleibt. Sie sind am leichtesten in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Aceton löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform; etwas sind sie auch in Wasser löslich. Ausbeute an auskrystallisiertem Rohprodukt 70 g, an reinem Farbstoff (nach zweimaligem Auskochen mit Aceton) 39 g. Der Farbstoff färbt tannierte Baumwolle etwa in der Nuance des Methylenblaus an; die Färbung ist aber wenig echt.

0,1353 g gaben 0,0610 g AgBr (I).
0,0819 g gaben 0,0372 g AgBr (II).
0,1904 g gaben 0,0904 g AgBr (III).
0,1016 g gaben 6,0 ccm N bei 9° und 744 mm (I).
0,1140 g gaben 6,8 ccm N bei 10° und 746 mm (II).
0,1665 g gaben 0,4144 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_2Br$:	Gef.: I.	II.	III.
Br	19,75	19,25	19,34	20,20 %
N	6,92	6,92	6,98	— „
C	68,14	67,88	—	— „
H	5,19	6,05	—	— „
	100,00	100,10		

Ferner seien die Analysen des sofort auskrystallisierenden grünen Körpers, eines Anlagerungsproduktes von bromwasserstoffsaurem Pyridin an den reinen Methylketolfarbstoff erwähnt.

0,1613 g gaben 0,1093 g AgBr.
0,2306 g gaben 15,5 ccm N bei 21° und 753 mm.
0,0872 g gaben 5,4 ccm N bei 8,5° und 765 mm.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_2Br + HBr + C_5H_5N$:	Gef.:	
Br	28,32	28,83	— %
N	7,43	7,54	7,47 „ .

Darstellung des Dihydrobromides des Methylketolfarbstoffes.

Der reine Farbstoff wird mit etwas Aceton und Brom-

wasserstoffsäure versetzt und kurze Zeit (5 Minuten lang) auf dem Wasserbade erwärmt. Die goldglänzenden Blättchen verschwinden, und nach dem Filtrieren der heißen Lösung krystallisiert das Dihydrobromid in seideglänzenden, blaugrünen Nadeln aus. Da sich die Substanz schon beim Trocknen zersetzt, konnte die Brombestimmung keinen gut stimmenden Wert ergeben.

0,1704 g gaben 0,1164 g AgBr.

	Ber. auf $C_{23}H_{21}N_3Br$, HBr:	Gef.
Br	32,92	28,90 %

Bezüglich der Polyhydrobromide konnten, wie schon erwähnt, auch keine sicheren Analysenwerte erhalten werden; in einem Falle schienen fast 4 Mol. HBr addiert worden zu sein.

Base des Farbstoffes aus Methylketol.

α-Methylindyl-(1)-α-methylindoliden-(5)-piperylen.

Die Darstellung der Base gelingt leicht, wenn man die heiße methylalkoholische Farbstofflösung in stark verdünnte Natronlauge einlaufen läßt. Sie scheidet sich als amorpher brauner Körper ab, der sich aus Chloroform umkrystallisieren läßt und dann blauschwarze, glänzende Nadeln bildet. Diese Krystalle kann man aber sofort erhalten, wenn man wie folgt verfährt.

10 g reiner Farbstoff werden mit etwas Methylalkohol übergossen, und mit etwas verdünnter Natronlauge etwa $^1/_4$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dann saugt man ab und erhält so die Base sofort in den reinen, blauschwarzen Nadeln. Die Ausbeute ist gut: 7,5 g Base, d. i. 94 % der theoretischen Menge. Die Base ist mit roter Farbe in Äthyl- und Methylalkohol, mit brauner in Chloroform löslich, unlöslich in Benzol, Äther.

0,1229 g gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
0,2004 g gaben 0,1107 g H_2O.
0,1697 g gaben 12,7 ccm N bei 22° und 747 mm.

	Ber. auf $C_{28}H_{20}N_2$:	Gef.:	
C	85,19	(82,88)	— %
H	6,17	6,64	6,13 „
N	8,5	8,29	— „ .

Auf die schwere Verbrennbarkeit der Base wurde bereits aufmerksam gemacht. Der vorliegende Wert für C wurde schließlich bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr nach Liebig unter sofortiger Verwendung von reinem Sauerstoff gewonnen.

Zurückverwandlung der Base in den Farbstoff.

3,2 g Base werden in Aceton gelöst, 4 ccm 25 prozent. Bromwasserstoffsäure zugegeben und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann abgesaugt. Der reine Farbstoff scheidet sich sofort in goldenen Krystallen ab. Ausbeute 3 g, das sind 75 % der Theorie.

Umlagerung der Base.

Erhitzt man die Base im Ölbad auf 220°, so tritt bei dieser Temperatur eine Umlagerung ein, indem die lockeren Krystalle zu einem schwarzbraunen Kuchen von viel geringerem Volumen zusammensintern. Zerstößt man den Kuchen, so erhält man eine braune Substanz, die durch einen harzigen Bestandteil etwas verunreinigt ist, aber jede Spur von Farbstoffnatur verloren hat. Diese Umlagerung geht quantitativ vor sich, d. h. es findet keinerlei Gewichtsabnahme statt. Dies kann man leicht feststellen, wenn man die Umwandlung im Luftbad vornimmt.

Etwa abgespaltenes Methylketol direkt mit Ligroin zu extrahieren, gelingt nicht. Mit Chloroform kann man indessen einen Körper isolieren, der aber sehr unbeständig ist. Das Umlagerungsprodukt löst sich zum größten Teil in heißem Alkohol, aus dem sich dann ein gelber Körper vom Schmp. 265° wieder abscheidet. Letzterer bietet bezüglich der Ermittlung seiner Konstitution große Schwierigkeiten, da er doch höchstwahrscheinlich dieselbe prozentische Zusammensetzung wie die Base hat, ganz abgesehen davon, daß er außerordentlich schwer verbrennt, wie ja sein Entstehen überhaupt die Ursache der schweren Verbrennlichkeit der Base ist. Erhitzt man jenen Körper nun bei gewöhnlichem Druck über seinen Schmelzpunkt oder im Vakuum auf etwa 160°, so kann man leicht, ebenso wie dann bei der Umlagerung der Base selbst, wenn höher als 220° erhitzt wird, deutlich nachweisen, daß Methyl-

ketol abgespalten wird, und ein graphitartiger Rückstand hinterbleibt. Am besten gelingt dies bei dem erwähnten Vakuumversuch, wo Methylketol zum Teil unzersetzt abdestilliert, so daß man es leicht aus Ligroin umkrystallisieren und schließlich noch durch die Fichtenspanreaktion einwandfrei identifizieren kann.

Mit Phenylhydrazin gibt jener Körper auch ein „Hydrazon", das sich dem aus dem Farbstoff darstellbaren sehr ähnlich verhält, doch damit nicht identisch zu sein scheint. Die Darstellung gelingt hier fast noch leichter als dort beim Farbstoff, indem man nämlich zu dem gelben Körper etwas Alkohol sowie ein paar Tropfen Phenylhydrazin gibt und eine Minute lang kocht. Mit Wasser fällt dann der gelbe Hydrazinkörper aus, der durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin gereinigt werden kann. Zersetzungspunkt 160°—170°.

I. 0,1606 g gaben 12,6 ccm N bei 19,5° und 744 mm, d. i. 8,76% N.
II. 0,1443 g gaben 11,1 ccm N bei 20° und 744 mm. d. i. 8,57% N.

Spaltung des Farbstoffes durch Phenylhydrazin.

3 g reiner Methylketolfarbstoff werden mit 3 g Phenylhydrazin (der Überschuß dient zur Bindung des Broms als bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin) und 15 ccm Alkohol zusammengebracht und auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten lang bei schwachem Sieden gehalten, so lange nämlich, bis die blaue Farbe der Lösung in Grün übergegangen ist. Dann läßt man das Reaktionsprodukt über Nacht stehen. Am anderen Tage ist dann das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin in weißen, glänzenden Blättchen vom Fp. 200° auskrystallisiert. Man saugt ab und versetzt die erhaltene Lösung mit verdünnter Essigsäure, um die gebildete Hydrazinverbindung und das abgespaltene Methylketol auszufällen und gleichzeitig überschüssiges freies Phenylhydrazin zu binden, das bei Anwendung von Wasser den Niederschlag sehr verschmiert. Die ausgefällten Produkte werden nach dem Absaugen und Trocknen in Äther gelöst, worauf man in kürzeren Zwischenräumen mit kleineren Mengen Ligroin versetzt. Das Hydrazinderivat fällt dann quantitativ aus, während das abgespaltene Methylketol in Lösung bleibt, in der es sich nach dem Ansäuern und Einblasen von Wasserdampf mittels der Fichtenspanreaktion nachweisen läßt.

Das „Hydrazon" einigermaßen angängig umzukrystallisieren, gelang nicht. Man reinigt es deshalb am leichtesten durch nochmaliges Umfällen aus Äther mit Ligroin und einfaches Trocknen auf Ton, wonach es ein amorphes, hellgelbes Pulver bildet und einen Zersetzungspunkt zwischen 170°—180° aufweist. Es enthält ein Molekül Krystallalkohol, das man leicht nachweisen kann, wenn man über den auf 120°—130° erhitzten Körper einen Luftstrom leitet, diesen dann durch Wasser führt und in letzterem die Jodoformreaktion ausführt.

I. 0,0971 g gaben 10,2 ccm N bei 19° und 751 mm.
II. 0,0894 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Ber. auf $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_5OH$:	Gef.: I.	II.
N	12,10	11,88	12,02 %.

Hydrochlorid des α-Methylindyl-α-methylindolidenpiperylens.

Da die Base bezüglich Chlorwasserstoff eine noch größere Tendenz besitzt, Poly-Hydrochloride zu bilden, als im entsprechenden Falle der Poly-Hydrobromide, so darf, wenn man das Mono-Hydrochlorid darstellen will, kein Lösungsmittel angewandt werden, in welchem Chlorwasserstoff löslich ist. Man arbeitet deshalb am besten so, daß man die Base in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol, suspendiert und kurze Zeit Salzsäuregas einleitet. Noch besser erhält man die grünen, glänzenden Krystalle des Mono-Hydrochlorids, wenn man über feinst pulverisierte und verteilte Base trockenen Chlorwasserstoff leitet. In wenigen Sekunden ist alles in die prächtigen Farbstoffkrystalle übergegangen, die man im Vakuumexsikkator über Ätzkali trocknet.

0,1359 g gaben 0,0559 g AgCl.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_2Cl$:	Gef.:
Cl	9,85	10,17 %.

Dieses Hydrochlorid verhält sich sonst dem Monohydrobromid ganz analog, ist aber in Wasser leichter löslich als dieses.

Perchlorat des α-Methylindyl-α-methylindolidenpiperylens.

Man stellt eine heiße, möglichst konzentrierte methylalkoholische Lösung der Base her und fällt durch Zugabe

von 20 prozent. wäßriger Überchlorsäure das schwerlösliche Perchlorat aus. Fast sofort erstarrt alles zu einem dicken blaugrünen Krystallbrei, den man absaugt, auf Ton trocknet und hernach mit Aceton auskocht. Es hinterbleiben kleine, kompakte, grüne Kryställchen mit schwachem Goldglanz. Unter dem Mikroskop sind sie im durchfallenden Licht grün, im auffallenden goldglänzend. Aus Methylalkohol krystallisiert das Farbsalz mit Krystallalkohol in feinen, langen, blaugrünen Nadeln.

0,1610 g gaben 8,7 ccm N bei 14° und 759 mm.

	Ber. auf $C_{23}H_{21}N_2ClO_4$:	Gef.:
N	6,59	6,40 %.

Farbstoff aus Indol.

Hydrobromid des Indyl-(1)-indoliden-(5)-piperylens.

Da dieser Farbstoff leicht zersetzlich ist, erfordert seine Darstellung große Vorsicht.

Man löst das Indol (2 Mol.) in viel Methylalkohol auf, gibt ätherische Bromcyanlösung (1 Mol.) und Pyridin (ca. 2 Mol.) zu. Das Gemisch nimmt gelbe Farbe an, die bald rot wird. Man erwärmt, bis sie dunkelrot geworden ist und beginnt dann unter starkem Schütteln mit dem tropfenweisen Zusatz der Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,208). Nachdem das überschüssige Pyridin neutralisiert ist, beginnt die Farbstoffbildung. Man erwärmt von Zeit zu Zeit vorsichtig etwas und gibt noch einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zu. Die Farbe der Lösung geht dann von Dunkelrot über Gelbbraun, Braungrün nach Grün über, und schließlich nach Reinblau. Wesentlich ist, daß man bei Anwendung dieser mäßig konzentrierten Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,208, 25% HBr) mit ihrem Zusatz bei Auftreten der braungrünen Farbe aufhören muß, und nur unter starkem Schütteln und vorsichtigem Erwärmen die Reaktion sich vollenden läßt. Arbeitet man jedoch mit der konz. Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,4, so kann man mit dem allerdings auch nur tropfenweisen Zusatz schneller vorgehen, während ein Überschuß von der „1,208-Säure" in dem Übergangsstadium direkt zersetzend wirkt. Ist die Lösungsfarbe reinblau, so kann man dann durch Zugabe eines kleinen Überschusses der letzteren Säure den Farbstoff ausfällen, wäh-

rend bei Anwendung der „1,4-Säure" dasselbe durch einige Tropfen Wasser gelingt.

Der Indolfarbstoff bildet so einen mikrokrystallinischen dunkelblauen Körper, ohne charakteristischen Schmelz- und Zersetzungspunkt, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, auch etwas in Wasser. Reinigen läßt er sich durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Wasser, worauf er sich wieder krystallinisch abscheidet. Er enthält ein Molekül Krystallpyridin, was durch Kochen mit Natronlauge leicht nachzuweisen ist.

0,0886 g gaben 6,9 ccm N bei 14° und 752 mm.

	Ber. auf $C_{21}H_{17}N_2Br + C_5H_5N$:	Gef.:
N	9,21	9,02 %

Farbstoff aus p-Methyl-α-Methylindol.

Hydrobromid des α-p-Dimethylindyl-(1)-α-p-dimethylindoliden-(5)-piperylens.

1 g α-p-Dimethylindol wird in wenig Methylalkohol gelöst, mit 4 ccm ätherischer n-Bromcyanlösung und 0,6 g Pyridin vermischt. Dazu gibt man dann von Zeit zu Zeit unter heftigem Schütteln einige Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die Mischung erwärmt sich dann von selbst, nimmt nacheinander die Farben Gelb, Rot, Braun, Grün und Blau mit allen Mischfarben an, bis schließlich alles zu einer grünschillernden Masse erstarrt, die auch ein Dihydrobromid mit Krystallpyridin darstellt. Ausbeute daran 1,8 g, das ist 90% der Theorie. Durch Auskochen mit Aceton gelingt es auch hier, das Mono-Hydrobromid zu isolieren, aber nicht so schön krystallisiert, wie beim Methylketolfarbstoff. Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1583 g gaben 8,8 ccm N bei 16° und 743 mm.

	Ber. auf $C_{25}H_{25}N_2Br$:	Gef.:
N	6,47	6,33 %

Bedeutend schöner und reiner erhält man diesen Farbstoff als Perchlorat, wenn man das sofort erhaltene Rohprodukt erst in die Base überführt und aus dieser mit Überchlorsäure das Salz darstellt. Da die Verhältnisse hier denen beim Methylketolfarbstoff analog sind, soll nur kurz darauf eingegangen werden.

Base des Farbstoffes aus p-Methyl-methylketol.

Der bei der Darstellung des Farbstoffes sofort sich abscheidende Körper wird mit etwas Methylalkohol und verdünnter Natronlauge versetzt und einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Darauf wird abgesaugt, und man erhält die Base in blauschwarzen, mikrokrystallinischen Nadeln, die sich aus Chloroform gut umkrystallisieren lassen. Angewandt wurden 1,8 g grünes Rohprodukt, erhalten 1 g Base, das sind 93% der Theorie. Der Körper ist ebenfalls sehr schwer verbrennlich.

0,0851 g gaben 5,7 ccm N bei 12° und 744 mm.

	Ber. auf $C_{25}H_{24}N_2$:	Gef.:
N	7,95	7,74 %.

Perchlorat des p-Methyl-α-Methylindyl-(1)-p-methyl-α-methylindoliden-(5)-piperylens.

Man stellt sich, um diesen Körper zu erhalten, ebenfalls eine möglichst konzentrierte methylalkoholische Lösung der Base her und fällt mit 20prozent. wäßriger Überchlorsäure das Perchlorat aus, das nach dem Auskochen mit Aceton prächtige goldglänzende, grüne Blättchen bildet. Sein Verhalten ist dem des Perchlorats des Methylketolfarbstoffes analog. Die Lösungsfarbe ist ebenfalls reinblau.

0,1775 g gaben 9,8 ccm N bei 13° und 747 mm.

	Ber. auf $C_{25}H_{23}N_2ClO_4$:	Gef.:
N	6,14	6,38 %.

Dresden, den 22. Dezember 1912.

Destillation und Sublimation von Ammoniumsalzen unter vermindertem Druck;

von

R. Escales und H. Koepke.

Wir haben das Verhalten einer Reihe von Ammoniumsalzen beim Erhitzen in stark luftverdünntem Raume näher studiert und teilen nachstehend unsere Beobachtungen bei verschiedenen Säuren mit.

I. Ameisensäure.

Leitet man einen kräftigen Ammoniakstrom in eine ätherische Lösung von Ameisensäure, so bildet sich unter Erwärmen ein weißer, krystallinischer Niederschlag von neutralem Ammoniumformiat, wie durch Analyse festgestellt wurde.

1. Darstellung. 0,1833 g verbrauchen 27,7 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 27,20 % NH_4.
2. Darstellung. 0,1253 g verbrauchen 19 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 27,36 % NH_4.
   Ber.: 28,54 % NH_4 für $H.COONH_4$.

Vakuumsublimation. Unter einem Druck von 11 mm erwärmt, begann das Salz bei 90° zu sublimieren. Die Temperatur wurde bis 140° gesteigert. Die Dämpfe verdichteten sich eisblumenartig an den Wänden der Vorlage und wir erhielten ein krystallinisches, hygroskopisches Sublimat vom Fp. 117°, das analysiert wurde.

1. Sublimat. 0,1334 g entsprechen 21 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 28,34 % NH_4.
2. Sublimat. 0,1657 g entsprechen 26,1 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 28,36 % NH_4.
   Ber.: 28,54 % NH_4 für $HCOONH_4$.

Neutrales Ammoniumformiat läßt sich also im Vakuum sublimieren.

Während wir mit unseren Untersuchungen schon beschäftigt waren, wurde uns eine Arbeit von Reik[1]) bekannt, der

[1]) Mon. f. Chem. 23, 1033 (1902).

schon die Destillierfähigkeit der Ammoniumsalze von Ameisensäure und Essigsäure beobachtet hatte; Reik gibt als Sublimationstemperatur für neutrales Ammoniumformiat 145° bei 8–20 mm Druck an.

Saures Ammoniumformiat. Nach Groschuff[1]) erhält man das saure Salz, wenn man neutrales Salz in der äquimolekularen Menge wasserfreier Ameisensäure löst und mit Eis kühlt; die Lösung soll dann zu einer Krystallmasse erstarren, welche das gewünschte saure Salz vorstellt. Zwei in dieser Richtung unternommene Versuche führten jedoch nicht zu dem erhofften Resultat; vielmehr machten wir — wie auch Reik — die Beobachtung, daß das neutrale Salz aus der Ameisensäure unzersetzt auskrystallisiert. — Wie später berichtet wird, kann man bei der Essigsäure das saure Ammonsalz durch Destillation des neutralen Acetats mit Essigsäure herstellen; der analoge Versuch wurde mit dem Formiat vorgenommen, führte jedoch nicht zu dem sauren Salz. 2 g neutrales Ammonformiat und 2 g Ameisensäure wurden bei 11 mm Druck erwärmt; bei etwa 30° entstand eine klare Lösung, die sofort zu sieden begann. In der Vorlage wurde nur sehr wenig einer stechend riechenden Flüssigkeit (Ameisensäure) kondensiert. Bei 90° erstarrte der Kolbeninhalt plötzlich und begann zu sublimieren; das Sublimat hatte den Fp. 117°.

0,1246 g entsprechen 19,7 ccm n/10-H_2SO_4.

Gef.: 28,46 % NH_4.

Ber.: 28,54 % NH_4 für $HCOONH_4$.

Es war also zuerst die Ameisensäure und dann das neutrale Ammoniumformiat übergegangen.

II. Essigsäure.

1. Neutrales Ammoniumacetat. Man erhält ein ziemlich reines neutrales Salz, wenn man Eisessig auf dem Wasserbad bei 40°—50° allmählich unter gutem Umrühren mit feinpulverisiertem Ammoncarbonat versetzt, bis eine Probe des entstandenen Breies (nach Verdünnung mit einigen Tropfen Wasser) alkalische Reaktion zeigt, den erhaltenen Brei im Vakuumexsiccator erstarren läßt und dann auf Tonscherben trocknet.

[1]) Ber. 36, 4351 (1903).

1. Darstellung. 0,1517 g verbrauchen 17,6 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 20,89% NH_4.
2. Darstellung. 0,6066 g verbrauchen 76 ccm n/10 H_2SO_4.
Gef.: 22,55% NH_4.
Ber.: 23,37% NH_4 für $CH_3.COONH_4$.

Das Salz bildet sehr zerfließliche Krystalle vom Fp. 113°, während ihn Kraut[1]) als 89° angibt.

Vakuum-Sublimation. Unter einem Druck von 11 mm begann das Salz bei 90° zu sublimieren; in der Vorlage entstanden derbe, hygroskopische Krystalle vom Fp. 112°—113°. Die Sublimation wurde unterbrochen, um sowohl Sublimat wie Kolbeninhalt untersuchen zu können.

1. Darstellung. Ausgangsmaterial mit 20,89% NH_4.
Kolbeninhalt. 0,1246 g verbrauchen 16 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 23,12% NH_4.
Sublimat. 0,3292 g verbrauchen 41,6 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 22,74% NH_4.
Ber.: 23,37% NH_4 für $CH_3.COONH_4$.
2. Darstellung. Ausgangsmaterial mit 22,55% NH_4.
Kolbeninhalt. 0,2736 g verbrauchen 35,2 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 23,16% NH_4.
Sublimat. 0,3306 g verbrauchen 42,5 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 23,14% NH_4.
Ber.: 23,37% NH_4 für $CH_3.COONH_4$.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß neutrales Ammoniumacetat unter stark vermindertem Druck sublimiert werden kann. Bei etwas größerem Druck, 15—20 mm, kann man das Salz auch destillieren und zwar erstarrt der übergehende Sirup sofort zu einer Krystallmasse.

2. Saures Ammoniumacetat. Leitet man in eine ätherische Lösung von Eisessig einen Ammoniakstrom, so entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde; es war saures Ammoniumacetat vom Fp. 64°, kleine hygroskopische, auch in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

0,3160 g verbrauchen 22,5 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 12,83% NH_4.
Ber.: 13,13% NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3COOH$.

Da Reik angibt, daß beim Einleiten von Ammoniak in eine gut gekühlte Lösung von Eisessig in Äther das neutrale

[1]) Arch. Pharm. (2) 116, 38.

Salz gefällt wird, so wiederholten wir obigen Versuch unter Kühlung. Eisessig wurde in Äther gegeben und die Lösung in eine Kältemischung gestellt, worauf Ammoniak eingeleitet wurde. Die Lösung zeigte zuerst -6^0; während des Einleitens stieg die Temperatur bis auf $+5^0$; es wurde so lange Ammoniak eingeleitet, bis das Ganze stark danach roch, also damit gesättigt war; die Analysen ergaben jedoch, daß saures Salz entstanden war.

1. Darstellung. 0,4088 g verbrauchen 27,8 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 12,24% NH_4.
2. Darstellung. 0,6368 g verbrauchen 45,4 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 12,84% NH_4.
3. Darstellung. 0,5104 g verbrauchen 39,4 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 13,85% NH_4.
   Ber.: 13,13% NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3COOH$.

Vakuumdestillation. Unter einem Druck von 11 mm geht das saure Ammoniumacetat bei 67°—69° als farbloser Sirup über, der nach kurzer Zeit in der Vorlage zu einem Krystallkuchen erstarrt; Reik gibt als Sdp. 66°—66,5° bei 10 mm Druck an.

1. Ausgangsmaterial mit 12,83% NH_4.
   Destillat. 0,3692 g verbrauchen 26,5 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 12,93% NH_4.
2. Ausgangsmaterial mit 13,85% NH_4.
   Destillat. Gef.: 13,01% NH_4.
   Ber.: 13,13% MH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3COOH$.

Saures Ammoniumacetat kann also unter vermindertem Druck destilliert werden.

3. Destillation von neutralem Ammoniumacetat mit verschiedenen Säuren.

a) **Mit Ameisensäure.** 5 g neutrales Salz mit 4 g Ameisensäure gut vermischt und bei 11 mm Druck erwärmt gaben bei 25° Dämpfe von Ameisensäure ab; bei 85° erstarrte der Kolbeninhalt plötzlich und begann zu sublimieren. Das Sublimat bildete hygroskopische Krystalle vom Fp. 112°, die sich bei der Analyse als unverändertes neutrales Ammonacetat erwiesen.

Gef.: 22,90% NH_4. Ber.: 23,37% NH_4 für CH_3COONH_4.

b) **Mit Essigsäure.** Neutralsalz und Essigsäure wurden

im molekularen Verhältnis gemischt und im Vakuum erwärmt; die entstandene Lösung begann bei 30° zu sieden, doch ging erst von 65°—68° ein farbloser Sirup über, der in der Vorlage zu Krystallen erstarrte vom Fp. 63°. Die Destillation wurde unterbrochen, sowohl Kolbeninhalt als Destillat analysiert; beide erwiesen sich als saures Ammoniumacetat,

$$CH_3COONH_4.CH_3COOH.$$

Ber. 13,13 % NH_4, gef. 13,19 bzw. 13,61 %.

c) Mit Propionsäure. Neutrales Ammonacetat und freie Propionsäure wurden im molekularen Verhältnis gemischt und im Vakuum erwärmt; es entstand eine klare Flüssigkeit, die zwischen 60° und 70° destillierte und, einer zweiten Destillation unterworfen, den Sdp. 66°—68° zeigte. Das nunmehr erhaltene Destillat erstarrte im evakuierten Exsiccator zu einer Krystallmasse, die auf einer Tonscherbe im Vakuum getrocknet wurde; die Krystalle sind ungemein zerfließlich und haben den Fp. 42°—43°. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

0,2207 g verbrauchen 14,3 ccm n/10-H_2SO_4; 0,3507 g — 22,9 ccm.
Gef.: 11,67 % NH_4, 11,76 % NH_4.
Ber.: 11,92 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3CH_2COOH$.

Neutrales Ammoniumacetat und freie Propionsäure vereinigen sich also zu einem gemischt sauren Salz, das, wie eben gezeigt, unter vermindertem Druck destilliert werden kann.

d) Mit Buttersäure. Im molekularen Verhältnis stehende Mengen von Ammoniumacetat und Buttersäure werden im Vakuum erwärmt; bei 45°—70° findet ein schwaches Sieden ohne Kondensation statt; von 70° bis 75° geht ein farbloser Sirup über, der bei nochmaliger Destillation zwischen 72° und 74° siedet. Das erhaltene Destillat erstarrt nach etwa einer Stunde im Vakuumexsiccator zu äußerst hygroskopischen, sauer reagierenden Krystallen vom Fp. 41°, die sich bei der Analyse als essig-buttersaures Ammonium erwiesen.

0,2280 g verbrauchen 14 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 11,05 % NH_4.
Ber.: 10,91 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3(CH_2)_2COOH$.

4. Destillation von saurem Ammoniumacetat mit verschiedenen Säuren.

a) Mit Essigsäure. Saures Ammoniumacetat wird von Essigsäure nicht angegriffen; es gehen beim Erwärmen im

Vakuum zunächst Essigsäuredämpfe, dann bei 65° ein zäher Sirup über, der in der Vorlage zu Krystallen (Fp. 63°) erstarrte.

Gef. 13,05 % NH_4, ber. 13,13 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3OOH$.

b) Mit Propionsäure. Saures Ammoniumacetat und Propionsäure in molekularem Verhältnis gemischt und im Vakuum erwärmt reagieren in der Weise zusammen, daß an Stelle des Moleküls Essigsäure in dem sauren Salz ein Molekül Propionsäure tritt, unter Bildung von essigpropionsaurem Ammonium. — Von den von 40°—60° übergehenden Dämpfen wurde nur ein geringer Teil zu einer nach Eisessig riechenden Flüssigkeit kondensiert. Die Hauptmenge destillierte zwischen 64° und 68° als farbloser Sirup, der den Habitus des essigpropionsauren Ammoniums hatte und nach dem Erstarren den Fp. 43° zeigte.

0,2890 g verbrauchen 15,6 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 11,75 % NH_4.
Ber.: 11,92 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3CH_2COOH$.

c) Mit Buttersäure. Es wurden 7 g saures Ammoniumacetat und 4,5 g Buttersäure im Vakuum erwärmt; zunächst gingen Essigsäuredämpfe über, dann zwischen 72° und 74° ein Sirup, der im evakuierten Exsiccator zur Krystallmasse erstarrte, Fp. 41°. Die Analyse ergab essigbuttersaures Ammonium.

0,2830 g verbrauchen 17,5 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 11,03 % NH_4.
Ber.: 10,91 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3(CH_2)_2COOH$.

5. Destillation von essigpropionsaurem Ammonium mit verschiedenen Säuren.

a) Mit Essigsäure. Bei der Vakuumdestillation von 5 g Salz und 2 g Säure gingen (bei 30°—60°) Essigsäuredämpfe über, zwischen 65° und 68° unverändertes essigpropionsaures Ammoniak; Fp. 43°, mit 11,77 % NH_4.

b) Mit Propionsäure. Analog wie oben ging zunächst die freie Propionsäure über, dann zwischen 66° und 68° destillierte unverändertes essigpropionsaures Ammonium, Fp. 43°; gef. 11,78 % NH_4.

c) Mit Buttersäure. Hier findet Reaktion statt, indem

die Buttersäure an die Stelle der Propionsäure in dem gemischtsauren Salze tritt unter Bildung von essigbuttersaurem Ammonium. — Von 40° an ging Propionsäure über, zwischen 70° und 74° destillierte ein Sirup, der im Vakuumexsiccator erstarrte. Fp. 41°.

0,1494 g verbrauchen 9,2 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 11,07 % NH_4.
Ber.: 10,91 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3(CH_2)_2.COOH$.

6. Destillation von essigbuttersaurem Ammonium mit verschiedenen Säuren.

a) Mit Essigsäure. Bei der Vakuumdestillation ging zuerst Essigsäure, dann bei 74° das unveränderte essigbuttersaure Salz über. Fp. 41°. Gef. 11,05 % NH_4.

b) Mit Propionsäure. Keine Einwirkung, wie bei a). Destillat Fp. 41°, gef. 10,99 % NH_4.

c) Mit Buttersäure. Ebenfalls keine Einwirkung. Es geht zuerst die zugesetzte Buttersäure, dann bei 70° das unveränderte essigbuttersaure Ammonium über. Fp. 41°.

Gef.: 10,96 % NH_4.
Ber.: 10,91 % NH_4 für $CH_3COONH_4.CH_3(CH_2)_2COOH$.

III. Propionsäure.

1. Propionsaures Ammonium, hergestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Propionsäure. Der weiße krystallinische Niederschlag stellte — nach Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator — ein äußerst hygroskopisches Salz dar von nicht genau bestimmbarem Schmelzpunkt (bei etwa 45° beginnend, bei 55° noch nicht vollständig durchgeschmolzen).

Die Analyse zweier Darstellungen ließ 17,03 %, bzw. 16,60 % NH_4 finden; ber. 19,78 % für neutrales Salz, 10,91 % NH_4 für saures Salz. Der Ammoniakgehalt nähert sich also mehr dem des neutralen Ammoniumpropionats. — Beim Erwärmen unter 10 mm Druck schmolz das Salz bei ungefähr 50°, es entwichen auch nicht zur Kondensation gelangende Dämpfe, bei 70° bis 75° ging ein zäher Sirup über, der im Vakuum-Exsiccator zur Krystallmasse erstarrte.

0,3364 g verbrauchen 20,9 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 10,92 % NH_4.
Ber.: 10,91 % NH_4 für $CH_3CH_2COONH_4.CH_3CH_2COOH$.

Es bildet sich also, wie auch schon früher von Reik beobachtet, bei der Destillation unter vermindertem Druck saures Ammoniumpropionat. Nach Sestini[1]) ist letzteres Salz auch bei gewöhnlichem Druck destillierbar. Das saure Salz bildet sehr hygroskopische, sauer reagierende Krystalle vom Fp. 45°, die aber schon bei 41° anfangen weich zu werden.

2. Propionsaures Ammon, hergestellt durch Digerieren von Propionsäure mit Ammoncarbonat bis zur alkalischen Reaktion bei 40°—50°. Der erhaltene Krystallbrei gibt im Exsiccator Ammoniak ab, es resultierte ein Salz mit 14,95% NH_4 (gegen 19,78% für neutrales und 10,91% für saures Salz). Bei der Vakuumdestillation ging bei 73° das reine saure Salz mit 10,90% NH_4 über.

Bei einer Dampfdichtebestimmung des sauren Propionats wurde die Zahl 71,6 als Molekulargewicht des Dampfes gefunden, während sich 164 für saures propionsaures Ammonium berechnet. Es findet also eine Dissoziation des Salzes statt, die allerdings nicht vollständig ist, sondern etwa 70% beträgt. Es ist anzunehmen, daß eine völlige Dissoziation in Ammoniak und Propionsäure stattfindet, letztere aber ebenso wie die Essigsäure bei 130° noch nicht monomolekular ist.

3. Wie bei der Essigsäure so wurde auch hier versucht, gemischtsaure Salze herzustellen, was jedoch nicht recht gelang. Es wurden bei Destillationen mit Essig- und Buttersäure Produkte erhalten, die nur zum Teil erstarrten und einen wenig einheitlichen Eindruck machten. Versuche, durch Umkrystallisieren bessere Resultate zu erzielen, mißlangen; es wurde immer eine ölige Masse erhalten. Der erstarrte Teil des Destillates wurde schließlich auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet.

a) Destillat von Propionat und Essigsäure.

1. Darstellung. 0,2367 g verbrauchen 15,1 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 11,48% NH_4.
2. Darstellung. 0,2202 g verbrauchen 14,2 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 11,53% NH_4.
   Ber.: 11,92% NH_4 für $CH_3CH_2COONH_4.CH_3COOH$.

b) Destillat von Propionat und Buttersäure.

0,2222 g verbrauchen 13,5 ccm n/10-H_2SO_4.
   Gef.: 10,94% NH_4.
   Ber.: 10,91% NH_4 für saures Propionat.
   Ber.: 10,00% NH_4 für propion-buttersaures Ammonium.

[1]) Zeitschr. Chem. 14, 35 (1871).

IV. Buttersäure.

1. Buttersaures Ammonium. Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Buttersäure schied sich ein Sirup ab, der nach Dekantieren des Äthers im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Wir erhielten so als buttersaures Ammonium eine sirupöse Masse, die auch in der Kältemischung nach Einimpfen von Krystallen nicht erstarrte. Pelouze und Gélis[1]) erwähnen, daß das buttersaure Ammon zerfließlich ist.

0,4295 g verbrauchen 32 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 13,41 % NH_4.
Ber.: 17,41 % für neutrales,
9,33 % für saures Salz.

Es lag also ein Gemisch von saurem und neutralem Salz vor. Bei der Vakuumdestillation (10 mm Druck) begann das Salz bei 50° zu sieden, bei 70°—80° destillierte eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen ziemlich zähflüssig wurde und bei −12° noch nicht erstarrte; die Analyse ergab saures Ammoniumbutyrat.

0,3660 g verbrauchen 19 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 9,34 % NH_4.
Ber.: 9,33 % NH_4 für $CH_3(CH_2)_2COONH_4.CH_3(CH_2)_2COOH$.

Bei der Destillation mit anderen Säuren (Essigsäure, Propionsäure) ging unverändertes saures buttersaures Ammonium über.

Gef. 9,56 %, bzw. 9,14 % NH_4 statt 9,33 %.

V. Isovaleriansäure.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche isovaleriansaure Ammonium, das, wie durch Analyse festgestellt, auf ein Radikal NH_4 3 Moleküle Isovaleriansäure enthält.

0,1968 g verbrauchen 6,1 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 5,56 % NH_4.
Ber.: 5,58 % für $(CH_3)_2.CH.CH_2.COONH_4.2(CH_3)_2.CH.CH_2.COOH$.

Das Salz bildet ziemlich hygroskopische Krystalle.

Bei der Vakuumdestillation wurde Reiks Angabe, daß dieses Salz im Vakuum destilliert werden kann, bestätigt. Unter einem Druck von 10 mm ging bei 79°—80° ein farbloser Sirup über, der alsbald zur Krystallmasse erstarrte.

---

[1]) Ann. Chem. 47, 249 (1843).

Gef.: 5,52 % NH_4.
Ber.: 5,58 % NH_4 für dreifach saures Salz.

Auch hier wurde versucht, gemischtsaure Salze herzustellen, was aber in keinem Falle gelang. Es wurden sirupöse Körper erhalten, in denen einige Krystalle suspendiert waren, die nicht isoliert werden konnten.

VI. Glykolsäure.

1. Glykolsaures Ammonium, hergestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Glykolsäure in möglichst wenig heißem Alkohol, die mit Äther sehr verdünnt ist. Der entstehende dichte, krystallinische Niederschlag, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, stellt ein hygroskopisches Salz dar vom Fp. 102°, der nach der Analyse saures Glykolat ist.

0,2598 g verbrauchen 15,5 ccm n/10-H_2SO_4.
Gef.: 10,64 % NH_4.
Ber.: 10,65 % NH_4 für $CH_2OH.COONH_4.CH_2OH.COOH$.

Vakuumdestillation. Unter einem Drucke von 10 mm ging bei 150°—160° ein zäher Sirup über, der im Exsiccator zu einem Krystallkuchen erstarrte. Fp. 98°—102°.

Gef. 10,52 % NH_4, ber. 10,65 % für saures Salz.

2. Glykolsaures Ammon aus Glykolsäure und Ammoncarbonat. Heintz[1]) hatte früher saures Glykolat durch Verdampfen einer wäßrigen Glykolsäure-Ammoniumlösung erhalten. Wir neutralisierten eine sehr konzentrierte Lösung von Glykolsäure in Wasser mit Ammoncarbonat und erhielten einen alkalisch reagierenden Brei, der nach kurzem Stehen wieder saure Reaktion zeigte. Nach der Analyse war das im Vakuumexsiccator getrocknete Salz ein Gemisch von neutralem und saurem Ammonglykolat.

Gef.: 15,89 % NH_4.
Ber: 10,65 % NH_4 für saures Salz.
19,34 % NH_4 für neutrales Salz.

Eine ammoniakreichere Verbindung, insbesondere reines neutrales Salz konnte trotz mehrerer Versuche nicht erhalten werden.

---

1) Jb. Chem. 1861, S. 446.

Vakuumdestillation. Unter 10 mm Druck begann das Salz bei etwa 70° unter Blasenentwicklung zu zerfließen, von 140° an begann ein zäher Sirup zu destillieren, konstant bei 160°. Das Destillat erstarrte im Exsiccator zu Krystallen vom Fp. 101°—102°.

0,3818 g verbrauchen 22,7 ccm n/10-H_2SO_4.

Gef.: 10,70 % NH_4.

Ber.: 10,65 % NH_4 für saures Salz.

Saures Ammonglykolat kann also unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden, während die freie Glykolsäure bei der Vakuumdestillation in Glykolid übergeht.[1])

VII. Milchsäure.

1. Milchsaures Ammonium, hergestellt durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Milchsäure (spez. Gew. 1,21). Es entstand zunächst eine Trübung, bald schied sich ein Sirup ab. Der Äther wurde so gut als möglich durch Dekantieren entfernt, worauf die Masse im evakuierten Exsiccator getrocknet wurde. Das Endprodukt war ein zäher Sirup, der in einer Kältemischung wohl gallerartig, aber nicht fest wurde.

0,5300 g verbrauchen 30 ccm n/10-H_2SO_4.

Gef.: 10,19 % NH_4.

Ber.: 9,14 % NH_4 für $CH_3CHOHCOONH_4.CH_3CHOHCOOH$.

Es ist also ungefähr saures Ammoniumlactat ausgeschieden worden.

Vakuumdestillation. Unter 10 mm Druck begann bei 140° eine farblose Flüssigkeit überzugehen, der Siedepunkt lag bei 145°. Als Destillat erhielten wir einen zähen Sirup vom Habitus des Ausgangsmaterials, nach der Analyse reines saures milchsaures Ammonium.

0,4482 g verbrauchen 23,1 ccm n/10-H_2SO_4.

Gef.: 9,27 % NH_4.

Ber.: 9,14 % HH_4 für saures Salz.

Saures milchsaures Ammonium ist also im Vakuum unzersetzt destillierbar, während die freie Säure unter den gleichen Bedingungen Zersetzung erleidet.

---

[1]) Walden, Ber. 1893, S. 262.

2. Milchsaures Ammonium aus Milchsäure und wäßrigem Ammoniak. Milchsäure wurde in wäßrigem, überschüssigem Ammoniak gelöst, die Masse auf dem Wasserbad eingeengt und einige Tage lang im evakuierten Exsiccator belassen; das Endprodukt war ein zäher Sirup mit etwas höherem Ammoniakgehalt (11,48%, 11,60% NH_4), als dem sauren Lactat entspricht (9,14% NH_4).

Vakuumdestillation. Bei 10 mm Druck ging das Salz bei 140° bis 150° über. Das Destillat war saures Salz mit 8,95% NH_4 (ber. 9,14%).

3. Milchsaures Ammonium aus Milchsäure und Ammoncarbonat. Wir hofften, neutrales Lactat zu erhalten durch Neutralisieren von Milchsäure mit feinpulverisiertem Ammoncarbonat, wobei wir zur Vermeidung höherer Temperaturen das Salz im evakuierten Exsiccator trockneten.

Das resultierende Salz zeigte jedoch bei der Analyse nur 13,46% (13,29%) NH_4, während für neutrales Salz sich 16,82% NH_4 berechnet (9,14% für saures Lactat). Bei der Vakuumdestillation wurde reines saures Salz als Sirup erhalten.

Gef.: 9,08% NH_4.
Ber.: 9,14% NH_4 für saures Salz.

4. Umlagerung des sauren Ammonlactats in neutrales Ammonlactat und freie Milchsäure.

Das durch Vakuumdestillation erhaltene saure Ammonlactat erleidet beim Stehen allmählich eine Umwandlung, es tritt eine vollständige Scheidung in einen Sirup (freie Milchsäure) und Krystalle ein; letztere wurden mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen und analysiert; sie erwiesen sich als neutrales Ammonlactat.

Gef.: 16,64%; 16,68% NH_4.
Ber.: 16,79% NH_4 für $CH_3.CHOH.COONH_4$.

Die Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin hat uns später mitgeteilt, daß sie Ausscheidungen von festem, neutralem Ammoniumlactat schon lange bei ihren Präparaten beobachtet habe, und daß es leicht möglich sei, das neutrale Salz zu erhalten, wenn man das saure Lactat nach einer besonderen Methode von beigemengtem Lacton befreie. In unserm Falle konnten wir bei dem durch Vakuumdestillation gereinigten sauren Salz die Umwandlung beobachten.

VIII. Benzoesäure.

Neutrales Ammoniumbenzoat wird durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Benzoesäure als dichter weißer Niederschlag erhalten. Fp. 190°.

Gef.: 12,94 % NH_4.
Ber.: 12,95 % NH_4 für $C_6H_5.CONNH_4$.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol mäßig leicht löslich; aus letzterem krystallisiert es in glänzenden Blättchen.

Vakuumsublimation. Bei 10 mm Druck geht zwischen 60° und 130° ein mehliges Sublimat über, dessen Ammoniakgehalt sich als nicht ganz gleich bei den verschiedenen Versuchen erwies.

Gef.: 6,99, 6,85, 9,37, 8,90 % NH_4.
Ber.: 6,90 % NH_4 für $C_6H_5COONH_4.C_6H_5COOH$.

Neutrales Ammoniumbenzoat geht also bei der Vakuumsublimation sukzessive in saures Salz über; das letztere ist in Wasser und Alkohol mäßig leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen.

IX. Salicylsäure.

Das neutrale salicylsaure Ammonium wurde wie das benzoesaure in der Weise hergestellt, daß in eine ätherische Lösung von Salicylsäure Ammoniak geleitet wurde; das Ammonsalz fiel als dichter weißer Niederschlag aus.

0,2800 g verbrauchen 17,9 ccm n/10-HCl.
Gef.: 11,51 % NH_4.
Ber.: 11,56 % NH_4 für $C_6H_4OH.COONH_4$.

Vakuumsublimation. Unter 10 mm Druck ging das Salz zwischen 90° und 150° als flockiges Sublimat über; bei etwas größerem Druck (20 mm) ließ sich das Salz auch destillieren (Sdp. 165°) (Ansatzrohr des Destillationskolbens erwärmen!), wobei ein derber Krystallkuchen resultierte. Auch hier schwankte der NH_4-Gehalt des Sublimats bzw. Destillats zwischen 6,5 und 8,5%, während sich für das saure Salz 6,1% berechnen läßt. Durch mehrfach wiederholte Sublimation wurde dann reines saures Ammoniumsalicylat erhalten.

Die Analyse ergab 6,25 % bzw. 6,19 % NH_4.
Ber. für $C_6H_4OHCOONH_4.C_6H_4OHCOOH$: 6,19 % NH_4.

Das Salicylsäure-Ammoniumsalicylat ist früher schon von Hoffmann[1]) erwähnt worden. Das saure Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in Gestalt nadelförmiger Kryställchen.

X. Rhodanwasserstoffsäure.

1. Es wurde von käuflichem Ammoniumrhodanat ausgegangen (Fp. 148°).

0,2390 g verbrauchen 31,4 ccm n/10-HCl.

Gef.: 23,65 % NH_4.
Ber.: 23,62 % NH_4 für $NH_4.CNS$.

Vakuumdestillation. Unter einem Drucke von 10 mm destillierte das Ammoniumrhodanat bei 165° zur farblosen Flüssigkeit, bald zur Krystallmasse erstarrend. Fp. 149°.

Gef.: 23,36, 23,61 % NH_4.
Ber.: 23,62 % NH_4 für $NH_4.CNS$.

Wird Rhodanammonium auf etwa 140° erwärmt, so tritt Umwandlung in den isomeren Thioharnstoff ein, eine Reaktion, die, wie Volhard[2]) zeigte, umkehrbar ist. Im Gleichgewichtszustande fand Waddel[3]) bei 152°—153° 21,2% und bei 160° 20,9% Thioharnstoff; aus diesem Umwandlungsprozeß erklärt sich auch die Differenz zwischen den gefundenen Schmelzpunkten des Rhodanammoniums. Reynolds[4]) gibt 159° an, Gossner[5]) 169° und Findlay[6]) bestimmte ihn zu 149°; auch wir fanden als Fp. 149°. — Wie in der Schmelze eine Umwandlung von Rhodanid in Thioharnstoff stattfindet, so geht letzteres nach Bourgeois[7]) bei der Sublimation im Vakuum zwischen 150° und 160° als Rhodanid über.

2. Rhodanammonium aus Ammoniumsulfat und Rhodankalium. Wenn man letztere beiden Salze gut vermischt und im Vakuum erwärmt, so geht unter 10 mm Druck bei 170°

[1]) Jb. 1878, S. 760.
[2]) Dies. Journ. [2] 9, 11 (1871).
[3]) Journ. phys. Ch. 2, 525 (1899).
[4]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 99.
[5]) Zeitschr. Krystallogr. 38, 110 (1903).
[6]) Journ. chem. soc. 85, 403 (1904).
[7]) Bull. soc. chim. [3] 7, 47 (1892).

ein Destillat über, das sofort zur Krystallmasse erstarrte (Fp. 149°).

Gef. 23,56 % NH_4, ber. 23,62 %.

3. Rhodanammonium aus Gasreinigungsmasse. Ein Kilogr. Gasreinigungsmasse wurde mehrmals mit Wasser extrahiert, die erhaltene Lösung zunächst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbad eingedampft. Die resultierenden 100 g rotbraunes Salz wurden zur Trennung der Ammoniumsalze (Rhodansalz und Sulfit) von den Eisensalzen im Vakuum erhitzt; von 60° an ging ein Sublimat, bei 170° ein Destillat über, zusammen 5,5 g, die zur Reinigung nochmals im Vakuum erwärmt wurden. Die erhaltenen Salze, welche bei der qualitativen Untersuchung die bekannten charakteristischen Reaktionen zeigten, wurden zur Trennung mit wenig Alkohol behandelt, worin das Rhodanid sehr leicht, das Sulfit ziemlich schwer löslich ist und als weißes Salz zurückbleibt.

Analyse des Rückstandes. 0,1468 g verbrauchen 22,4 ccm n/10 HCl.

Gef.: 27,50 % NH_4.

Ber.: 26,85 % NH_4 für $(NH_4)_2SO_3.H_2O$.

Aus der alkoholischen Lösung wurden nach Verdunsten des Alkohols nadelförmige Krystalle vom Fp. 145° erhalten.

0,2570 g verbrauchen 23,4 ccm n/10-HCl.

Gef.: 23,42 % NH_4.

Ber.: 23,62 % NH_4 für $NH_4.JNS$.

XI. Cyansäure.

1. Ammoniumcyanat aus Kaliumcyanat und Ammonsulfat. Letztere beiden Salze wurden innig vermischt und unter 10 mm Druck erwärmt; zwischen 150° und 220° sublimierten Dämpfe, die sich als Krusten an den Wänden der Vorlage kondensierten (Fp. 88° unter Zersetzung). Das entstandene Produkt ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es entwickelt mit Natronlauge Ammoniak; die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist.

Gef.: 29,62 %, 29,82 % NH_4.

Ber.: 29,95 % NH_4 für $NH_4.CNO$.

2. Ammoniumcyanat aus Harnstoff. Bekanntlich geht Ammoniumcyanat in wäßriger Lösung beim Kochen in

Harnstoff über (Wöhler); wir fanden nun, daß umgekehrt Harnstoff bei der Vakuumsublimation in das isomere Ammoniumcyanat verwandelt wird; letztere Reaktion war übrigens aus dem Verhalten des Thioharnstoffs[1]), sowie aus der oben beschriebenen Umsetzung von Kaliumcyanat und Ammonsulfat zu erwarten; in der Literatur fand sich allerdings bisher die Angabe von Bourgeois[2]), daß Harnstoff im Vakuum zwischen 120° und 130° als solcher sublimiert; tatsächlich geht aber Ammoncyanat über. Das Sublimat gibt mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist; Harnstoffreaktion (schwer lösliches Nitrat und Oxalat) trat nicht ein.

Gef.: 30,52 %, 30,18 % NH_4.
Ber.: 29,95 % NH_4 für $NH_4.CNO$.

Es ist bei der Sublimation auf sehr gutes Vakuum zu achten, da sich beim Erwärmen des Harnstoffs sonst zu viel Biuret und Cyanursäure bilden; ganz ist die Entstehung dieser Nebenprodukte (nachzuweisen durch Natronlauge bzw. Kupfersulfat) nicht zu vermeiden.

XII. Kohlensäure und Carbaminsäure.

1. Das käufliche Ammoniumcarbonat ist ein Gemisch von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat. Das Salz riecht stark nach Ammoniak; übereinstimmende Analysenresultate wurden nicht erhalten, was auf ein Gemisch schließen läßt. Der Ammoniakgehalt schwankte zwischen 22,47 % und 23,87 %.

Vakuumsublimation. Unter einem Druck von 10 mm erwärmt, begann das Salz bei 40° zu sublimieren; während der Sublimation wurde eine Druckzunahme bis zu 40 mm konstatiert; bei 130° war alles Salz übergegangen. Es wurde ein weißes, leichtes, mehliges Sublimat erhalten, das mit Laugen Ammoniak und mit Säuren Kohlensäure entwickelte.

Gef.: 22,52 %, 22,70 % NH_4.
Ber.: 22,78 % NH_4 für NH_4HCO_3.

Es ist also nur das saure Carbonat als festes Sublimat

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 45. [2]) Das. S. 47.

erhalten worden; über das Verhalten des im käuflichen Salz enthaltenen Carbamates wird weiter unten berichtet werden.

2. Ammoniumbicarbonat. Nach Frémy[1]) geht das neutrale Carbonat sowie auch das Carbamat durch Kohlensäure an feuchter Luft und in Lösung in das Bicarbonat über. Zur Darstellung des letzteren wurden 10 g käufliches Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und in die Lösung $^1/_2$ Stunde hindurch Kohlensäure eingeleitet. War die Lösung sehr konzentriert, so fiel nach kurzer Zeit saures Salz in Gestalt kleiner Kryställchen aus; der Niederschlag wurde auf Zusatz von Alkohol bedeutend vermehrt. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute, 7,5 g. Die Analyse der bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Produkte ergab:

22,52, 22,52, 22,64 % NH_4.
Ber.: 22,78 % NH_4 für $NH_4.HCO_3$.

Vakuumsublimation. Unter 10 mm Druck ging bei 40°—120° ein mehliges Sublimat über.

Gef.: 22,63 %, 22,70 % NH_4.
Ber.: 22,78 % NH_4 für $NH_4.HCO_3$.

3. Carbaminsaures Ammonium. Dieses Salz dissoziiert vollständig beim Erwärmen im Vakuum; dabei zeigt sich bei 40° eine Druckzunahme bis 50 mm. Eine Wiedervereinigung der Gase NH_3 und CO_2 findet im Vakuum nicht statt. Bei gewöhnlichem Druck ist die Gleichung

$$\begin{matrix} NH_4 \\ CO \\ ONH_4 \end{matrix} \rightleftarrows CO_2 + 2\,NH_3$$

umkehrbar, im Vakuum nicht.

Beim Ammoniumbicarbonat dagegen ist die Reaktion

$$NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_3 + CO_2 + H_2O$$

auch im Vakuum umkehrbar, wie aus der Sublimierbarkeit des Salzes hervorgeht.

---

[1]) Dies. Journ. 42, 215 (1848).

XIII. Salpetrige Säure.

1. **Ammoniumnitrit aus Natriumnitrit und Ammonsulfat.** Die beiden Salze wurden gut verrieben und unter einem Druck von 10 mm erwärmt. Von 100°—170° entstanden Dämpfe, die zum größten Teil abgesaugt wurden; ein geringer Teil kondensierte sich als Krusten an den Wänden der Vorlage; manchmal entstand starke Gasentwicklung, wobei der Druck bis auf 100 mm stieg. In der Vorlage kondensierten sich Wassertropfen, was darauf schließen läßt, daß entstandenes Ammoniumnitrit sofort in Wasser und Stickstoff zerfallen war. Als Sublimat erhielten wir eine weiße, etwas hygroskopische Masse, die mit Natronlauge Ammoniak, mit Schwefelsäure braune Stickoxyddämpfe entwickelte und $KMnO_4$ in saurer Lösung entfärbte. Das Sublimat erwies sich als Ammoniumnitrit, noch mit etwas Ammonsulfat verunreinigt.

Analyse des ungereinigten Sublimates.

1. Darstellung. 0,1658 g verbrauchen 24,7 ccm n/10-HCl.
   Gef.: 26,80 % NH_4.
   0,1106 g verbrauchen 32,3 ccm n/10-MnO_4.
   (Korrektionsfaktor der Lösung 1,057).
   Gef.: 67,16 % NO_2.

2. Darstellung. 0,2084 g verbrauchen 31,8 ccm n/10-HCl.
   Gef.: 27,53 % NH_4.
   0,0604 g verbrauchen 18,0 ccm n/10-$KMnO_4$.
   Gef.: 68,54 % NO_2.
   Ber.: 28,12 % NH_4, 71,87 % NO_2 für NH_4NO_2.

Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und dann mit der dreifachen Menge Äther verdünnt, worauf das Salz in winzigen Kryställchen ausfiel. Bei einer nochmaligen Vakuumsublimation ging das Salz bei einem Druck von 10 mm zwischen 70° und 80° über.

Die Analyse des reinen Salzes ergab:

28,01 % NH_4 (ber. 28,12 %) und 71,22 bzw. 70,79 % NO_2 (ber. 71,87 %).

Zur Identifizierung des Salzes wurde ferner eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,0970 g gaben 36,8 ccm N bei 22° und 765 mm.
Gef.: 43,36 % N.
Ber.: 43,68 % N für NH_4NO_2.

2. Andere Darstellung von Ammoniumnitrit. Ammonsulfat wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, durch Zusatz der entsprechenden Menge Kaliumnitrit das schwer lösliche Kaliumsulfat ausgefällt, das Filtrat bei höchstens 30°—35° unter 10—12 mm Druck vollständig zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde im Vakuum sublimiert, wobei zwischen 70° und 80° Ammoniumnitrit überging; das Sublimat wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Gef.: 27,96 % NH_4.
Ber.: 28,12 % NH_4.

3. Dampfdichtebestimmung des Ammoniumnitrits (nach Methode A. W. Hofmann). Als Heizflüssigkeit wurde Wasser genommen; das Ammoniumnitrit verdampfte explosionsartig. Wir erhielten D = 22,8, also etwa ein Drittel vom Molekulargewicht des Ammoniumnitrits (64 : 3 = 21,35). Ein Molekül Ammoniumnitrit zerfällt also in Gasform in drei Moleküle, was auch aus der Zersetzungsgleichung des Salzes hervorgeht:

$$NH_4NO_2 = 2\,H_2O + N_2.$$

XIV. Schwefelsäuren.

1. Schwefelsäure. Ammoniumsulfat geht beim Erwärmen unter gewöhnlichem wie auch vermindertem Druck in saures Salz über. Dieses schmilzt, läßt sich aber, auch auf 300° erhitzt, im Vakuum nicht destillieren. Ammoniumsulfat wurde also im Vakuum auf 300° erhitzt und der Kolbeninhalt analysiert.

0,2527 g geben 0,5147 g $BaSO_4$.
Gef.: 83,89 % SO_4.
Ber.: 83,48 % SO_4 für NH_4HSO_4.

0,2139 g verbrauchen 17,8 ccm n/10-HCl.
Gef.: 15,10 % NH_4.
Ber.: 15,65 % NH_4 für NH_4HSO_4.

2. Perschwefelsäure. Käufliches Ammoniumpersulfat wurde bei 10 mm Druck erwärmt. Es schmolz bei etwa 200° unter Aufschäumen. Bis 300° destillierte nichts. Der Kolbeninhalt erstarrte zur Krystallmasse und wurde analysiert.

0,3286 g verbrauchen 28,3 ccm n/10-HCl.
Gef.: 15,50 % NH_4.
Ber.: 15,65 % NH_4 für NH_4HSO_4.

0,7554 g geben 1,5413 g $BaSO_4$.
Gef.: 83,78 % HO_4.
Ber.: 83,48 % SO_4 für NH_4HSO_4.

Ammoniumpersulfat geht also beim Erhitzen in saures Sulfat über.

3. Schweflige Säure. Das käufliche Ammoniumsulfit wurde im Vakuum erwärmt. Zuerst ging Feuchtigkeit über; bei 70° begann das Salz zu sublimieren, welcher Vorgang bei 130° beendet war. Das Sublimat haftete als Kruste an den Wänden der Vorlage; es erwies sich als Ammoniumsulfit, jedoch schwankte der Ammoniakgehalt der erhaltenen Produkte um 1—2 %.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Gef.: 25,61, 26,95, 27,99, 27,66 % NH_4.
Ber.: 31,03 % NH_4 für $(NH_4)_2SO_3$,
28,93 % NH_4 für $(NH_4)_2$, $SO_3 . H_2O$.

Die Verschiedenheit der Resultate kann folgendermaßen erklärt werden: Das neutrale Ammoniumsulfit enthält 1 Mol Krystallwasser, das bei der Sublimation nur zum Teil abgegeben wird. Das erhaltene Sublimat wurde nun noch einmal sublimiert, dieses Produkt ebenfalls usw. Auf diese Weise wurden immer ammoniakreichere Salze gewonnen, bis zu einem Gehalt von etwa 30 %. Wurde dieses Salz umkrystallisiert, so entstand ein Salz, dessen Ammoniakgehalt mit dem berechneten des wasserhaltigen Sulfits übereinstimmte

Folgende Zahlen mögen als Belege dienen:

1. 0,2030 g verbrauchen 30,6 ccm n/10-HCl.
Gef.: 27,14 % NH_4.
2. 0,2363 g verbrauchen 37,8 ccm n/10-HCl.
Gef.: 28,80 % NH_4.
3. 0,1084 g verbrauchen 18 ccm n/10-HCl.
Gef.: 29,89 % NH_4.
4. 0,1076 g verbrauchen 17,7 ccm n/10-HCl.
Gef.: 29,61 % NH_4.

Das erhaltene Salz wurde in wäßrigem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

0,2390 g verbrauchen 32,4 ccm n/10-HCl.
Gef.: 24,22 % NH_4.
Ber.: 23,93 % NH_4.
0,2042 g geben 0,3616 g $BaSO_4$.
Gef.: 24,03 % S.
Ber.: 23,88 % S für $(NH_4)_2SO_3.H_2O$.

4. Thioschwefelsäure. Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung bildete das käufliche Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$. Unter 10 mm Druck sublimierten von 70° an Dämpfe, die sich an den Wänden der Vorlage kondensierten. Der Kolbeninhalt färbte sich infolge abgeschiedenenen Schwefels gelb.

0,3200 g geben 0,6385 g $BaSO_4$.
Gef.: 27,70 % S.
Ber.: 27,67 % S für $(NH_4)_2SO_3$.
0,2892 g verbrauchen 48,5 ccm n/10-HCl.
Gef.: 30,18 % NH_4.
Ber.: 31,03 % NH_4 für $(NH_4)_2SO_3$.

Das Ammoniumthiosulfat geht also bei der Vakuumsublimation unter Schwefelabscheidung in Ammoniumsulfit über:

$$(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2SO_3 + S.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Während die organischen Ammoniumsalze durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck in Säureamide verwandelt werden bzw. ein Gleichgewichtszustand zwischen Amid und unzersetztem Salz eintritt, ist das Verhalten bei vermindertem Druck ein anderes. Unzersetzt destillierbar bzw. sublimierbar sind bei einem Druck von 10 mm:

normale Salze	Temperatur	saure Salze	Temperatur
Formiat	90°—140° s [1])	Acetat	67° d
Acetat	90° s	Propionat	73° d
Rhodanat	165° d [2])	Butyrat	78° d
Cyanat	160°—190° s	Glykolat	160° d
Nitrit	70° s	Lactat	145° d

[1]) s = sublimiert. [2]) d = destilliert.
[3]) 20 mm 165° d.

normale Salze	Temperatur	saure Salze	Temperatur
Sulfit	70°—120° s	Benzoat	60°—130° s
		Salicylat	90°—150° s
zweifach saure Salze		Bicarbonat	
		Propionacetat	68° d
Isovalerianat	79° d	Butyracetat	73° d

Unter Bildung von sauren Salzen gehen über die neutralen Salze von Propionsäure, Buttersäure, Glykolsäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure.

Ammoniumthiosulfat erleidet bei der Sublimation Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Sulfit gebildet wird.

Unter völliger Dissoziation ohne nachherige Verunreinigung sublimiert das Carbonat. Zu bemerken ist noch, daß Harnstoff und Thioharnstoff in Gestalt des isomeren Ammoniumcyanats bzw. -rhodanats sublimieren.

Besonders beachtenswert ist die Sublimierbarkeit des Ammoniumnitrits, das in wäßriger Lösung allmählich in Stickstoff und Wasser zerfällt. Im Vakuum kann es aber bei bedeutend höherer Temperatur sublimiert werden.

„Was sind Basen und Säuren?“

von

Richard Meyer.

Unter obigem Titel hat D. Vorländer eine Betrachtung veröffentlicht[1]), an welche ich einige Bemerkungen anknüpfen möchte.

Am Eingang seiner Erörterung erzählt der Verfasser, daß er im Examen auf die Frage „Was ist eine Base?“ von fünf Kandidaten fünf verschiedene Antworten zu erhalten pflegt, von denen natürlich keine als richtig anerkannt wird.

Ich habe eine solche Erfahrung nicht gemacht, und zwar aus einem sehr einfachen Grunde: ich stelle die Frage gar nicht, weil ich sie an sich für unrichtig halte. Und zwar deshalb, weil Säuren, Basen und Salze keine Begriffe sind, die wir uns selbst gebildet haben, sondern Dinge, die die Natur erzeugt — entweder von selbst, oder durch die Hand des Chemikers — und die man wohl beschreiben kann, aber nicht definieren, ungefähr wie eine Pflanze oder ein Tier. Wer möchte wohl versuchen, einen Hund zu definieren? Man kann ihn zergliedern und beschreiben, bis ins einzelne und feinste, aber einer Definition ist er nicht zugänglich.

Was kann man denn überhaupt definieren? Doch nur Begriffe, die wir uns selbst erdacht haben, und die wir für unsere Denkoperationen gebrauchen. Spezifisches Gewicht, Kalorie und spezifische Wärme, Atom- und Molekulargewicht müssen durchaus scharf definiert werden. Säuren und Basen aber sind gar nicht Begriffe in diesem Sinne, sondern Namen für solche Körper, die wir in einer Gruppe zusammenfassen, weil sie eine Anzahl Eigenschaften gemein haben, ebenso wie die Gattungen und Familien der beschreibenden Naturwissenschaften.

Wie kommen wir nun aber zur Kenntnis dieser Dinge? Eben nicht durch Definitionen, sondern durch die Anschauung.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 84 (1913).

Dem Schüler werden zunächst Körper vorgeführt, welche sauer schmecken und blaue Lackmuslösung röten, wie die Verbrennungsprodukte des Schwefels und des Phosphors; dann solche, deren wäßrige Lösung laugenhaft schmeckt und die durch jene gerötete Lackmuslösung wieder blau färbt, z. B. das Verbrennungsprodukt des Natriums. Die letztere Beobachtung führt zu dem Schlusse, daß in der Natur ein Gegensatz besteht zwischen den Körpern der ersten und denen der zweiten Art, welche sich, wo sie zusammentreffen, in ihren Wirkungen gegenseitig aufheben oder „neutralisieren“. Die Körper der ersten Gruppe nennen wir Säuren, die der zweiten Basen. Der Schüler erfährt dann, daß die Oxyde der nichtmetallischen Körper oft — keineswegs immer — saure Eigenschaften haben, während die der Metalle meist — aber auch nicht immer — basischen Charakters sind. Wir fügen hinzu, daß die Oxyde sich oft mit Wasser zu Körpern verbinden, welche man jetzt im strengeren Sinne Säuren und Basen nennt, während die entsprechenden Oxyde dann als saure und basische Oxyde bezeichnet werden.

Hieran knüpft sich nun sogleich die Frage: Was geschieht, wenn eine Säure und eine Base sich neutralisieren? Diese Frage beantworte ich in meiner Vorlesung durch einen Versuch, in welchem sehr konzentrierte Natronlauge mit einem Überschuß rauchender Salzsäure versetzt wird. Dabei fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sogleich an der Pumpe abgesaugt, schnell mit Alkohol, darauf mit Äther gewaschen und auf den Tonteller gelegt wird. Beim Herumgeben kann sich dann jeder Zuhörer durch Kosten einiger Körnchen überzeugen, daß es sich um gewöhnliches Kochsalz handelt, welches auf diese Weise synthetisch dargestellt wurde. — Nebenbei kann man sehr gut die starke Wärmeentwicklung bei dieser Reaktion durch Eintauchen eines Reagensrohres mit Äther zeigen, da der Äther sogleich in heftiges Kochen kommt und bei Annäherung einer Flamme sich entzündet, worauf er dann selbst mit mehr als fußlanger, weithin sichtbarer Flamme brennt. Es ist dann nicht schwer, klar zu machen, daß andere Säuren und Basen Körper geben, welche dem Kochsalz mehr oder weniger ähnlich sind, und daß das Wort Salz für den Chemiker nicht mehr

den einen Körper bedeutet, sondern daß es alle, durch Neutralisation einer Säure und einer Base entstehenden Verbindungen umfaßt.

Daß diese Dinge durch Anführung der Formeln für saure und basische Oxyde, für Säuren, Basen und Salze näher erläutert werden müssen, bedarf keiner weiteren Ausführung. Dabei ergibt sich dann, daß die Salze in ihrer Zusammensetzung sich von den Säuren dadurch ableiten lassen, daß der in ihnen enthaltene Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metall ersetzt ist. Man kann diese Schlußfolgerung wenn man will in die Form einer Definition der Salze kleiden. Aber diese hat keinen Wert, da man die Säuren, von denen sie ausgehen müßte, eben selbst nicht definieren kann.

Erst ganz allmählich erweitert sich der chemische Gesichtskreis des Studierenden. Er lernt ein- und mehrbasische Säuren, ein- und mehrsäurige Basen kennen, er wird dazu geführt, die Salze auch von den Basen abzuleiten, indem er sich ihren Wasserstoff durch Säurereste ersetzt denkt, u. s. f. Daß es stärkere und schwächere Säuren und Basen gibt, wird zunächst an der sauren oder alkalischen Reaktion solcher Salze erläutert, von denen man ihrer Zusammensetzung nach neutrale Reaktion erwarten sollte. Ein näheres Eingehen auf diese Dinge wird einem späteren Teil der Vorlesung vorbehalten, in welchem dann die elektrolytische Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz in ihren Grundzügen zu entwickeln sind. Hier ist denn auch Gelegenheit, auf die Körper von amphoterem Charakter hinzuweisen, und zu zeigen, daß es eine scharfe Grenze zwischen Säuren und Basen überhaupt nicht gibt.

So entstehen die Dinge vor den Augen des Schülers, sie werden zu seinem geistigen Besitz, nicht durch dogmatische Definitionen und tote Buchstaben, sondern durch lebendige Anschauung.

Da Vorländer aber Definitionen von Säuren und Basen nicht nur für möglich, sondern auch für notwendig hält, so muß er folgerichtig die von ihm so schwer empfundene Lücke ausfüllen. Dies gelingt ihm nun mit überraschender Leichtigkeit. Er belehrt die Verfasser von Lehrbüchern, daß sie

nichts weiter zu tun brauchen, als in der nächsten Auflage ihrer Bücher „die älteren, ehrwürdigen Definitionen“ wieder hervorzuholen und ihren Schülern vor allen Dingen gründlich zu erläutern:

„Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metalle ersetzbar ist“, und „Basen sind sauerstoff- oder hydroxylhaltige Verbindungen, deren Sauerstoff[1]) bzw. Hydroxyl ganz oder teilweise durch Säurereste ersetzbar ist.“

Daß hiernach das Wasser zugleich eine Säure und eine Base wird, mag man als Ausdruck seines amphoteren Charakters vielleicht gelten lassen. Bedenklicher ist schon, daß Ammoniak demselben Schicksal verfällt, da es sich infolge seiner Überführung in Natriumamid gefallen lassen muß, unter die Säuren gerechnet zu werden, während die von ihm sich ableitenden Säureamide es zu einer Base stempeln. Ich glaube nicht zu viel zu sagen, daß der alte Volhard, dem sein früherer Schüler erst vor kurzem ein so schönes Denkmal gesetzt hat, sich im Grabe umdrehen würde, wenn er von dieser Leistung seines Nachfolgers Kenntnis erhalten könnte.[2])

Nun aber weiter: wenn Wasser eine Säure ist, so wird NaHO ein Salz; ja da es noch ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält, so ist es ein primäres, oder saures Salz der zweibasischen Säure Wasser, und das neutrale Salz ist das Oxyd Na_2O.

Die ehrwürdige Schwefelsäure aber muß es erleben, daß ihr guter Ruf als Säure-Matrone nicht nur angetastet, sondern völlig zerstört wird. Denn sie erscheint ja nach diesen „Definitionen“ als ein höchst doppelzüngiges Wesen, das je nach den Umständen seinen wahren Säurecharakter hervorkehrt, oder sich auch — horribile dictu — gelegentlich als Base geriert. Oder ist es nur eine Jugendsünde, daß sie in

[1]) Soll heißen: Wasserstoff.

[2]) Vgl. Volhard, Hofmann-Biographie, Ber. 35, Sonderheft, S. 107 (1902); ferner auch: R. Meyer, Ber. 41, 4512 (1908).

ihren Chloriden $SO_2.OH.Cl$ und $SO_2.Cl_2$ ihre beiden Hydroxylgruppen eine nach der anderen gegen den frivolen Rest der Salzsäure austauschen läßt? In dieser Trübsal ist es gewiß ein schwacher Trost, daß es anderen Säuren, welche sich gleichfalls der Chloridbildung erdreisten, nicht besser ergeht. Auch die Anhydridbildung der einbasischen Säuren hat dieselbe schmerzliche Folge: sie erniedrigt die Säure, die sich ihr ergibt, zur Base!

Der eingeschlagene Weg führt also in ein Labyrinth, er erweist sich als ein Irrweg und muß verlassen werden.

Nun hört man jetzt oft, seitdem die elektrolytische Dissoziationstheorie zu allgemeiner Anerkennung gelangt ist: Säuren sind chemische Verbindungen, welche Wasserstoff-Ionen in Lösung senden, und Basen sind solche Verbindungen, die Hydroxyl-Ionen in Lösung senden. Die Tatsache ist unzweifelhaft richtig, aber als Definition ist sie nicht zu verwerten; einmal aus den schon angeführten Gründen, und dann weil die Existenz der Ionen erst aus dem Studium der Säuren, Basen und Salze erschlossen ist, daher ihre Kenntnis die Kenntnis der letzteren voraussetzt. Das Vermögen, Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in Lösung zu senden, ist eine Eigenschaft der Säuren und Basen, ebenso wie der Geschmack ihrer Lösungen und die Reaktion auf Lackmus und andere Indikatoren. Also auch mit diesen Definitionen ist es nichts.

Der Verfasser der hier besprochenen Abhandlung kämpft nun noch gegen die Gewohnheit, primäre, sekundäre und tertiäre Amine als Basen zu bezeichnen, während sie in Wahrheit gar keine Basen seien. Im Prinzip kann man ihm hierin zustimmen. Ob aber die Sache so wichtig ist, und ob diejenigen, welche sich dieses Vergehens schuldig machen, die heftige Strafpredigt verdient haben, ist eine Frage, über die man wohl verschiedener Meinung sein kann. Da eine Verbindung $C_6H_5.NH_3.OH$ nicht darstellbar ist, so ist die Bezeichnung des Anilins als Base ein Fehler von ungefähr derselben Ordnung, wie wenn Kohlendioxyd, gleichfalls nicht ganz korrekt, aber um so häufiger mit dem Namen Kohlensäure beehrt wird.

Bei dieser Gelegenheit darf ich vielleicht auch eine Erfahrung aus meiner Praxis als Examinator mitteilen. Ich fragte einen sehr tüchtigen Kandidaten, ob Ammoniak eine starke oder eine schwache Base ist, und erhielt die Antwort: eine schwache, da ihre wäßrige Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist. Als ich dagegen einwandte, daß Ammoniak die stärksten Säuren nahezu vollständig neutralisiert, und daß die Lösungen seiner Salze weitgehend dissoziiert sind, weshalb es doch keine so schwache Base sein könne, wußte der Kandidat diesen Widerspruch nicht zu lösen. Die Sache ist natürlich ganz einfach: die Base der Ammoniumsalze ist eben nicht Ammoniak, sondern das, allerdings hypothetische Ammoniumhydroxyd. In der wäßrigen Lösung ist dieses zwar anzunehmen, aber es ist zum größten Teil in Ammoniak und Wasser zerfallen, ein Vorgang, den man wohl, trotz der Einwendungen Vorländers, als Hydrolyse bezeichnen kann, da er sich eben nur in der wäßrigen Lösung abspielt. In dieser haben wir das Gleichgewicht

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons NH_3 + H_2O,$$

welches sehr weit nach der rechten Seite der Gleichung verschoben ist.[1]) — Hätte mir daher der Kandidat geantwortet: Ammoniak ist überhaupt keine Base, so hätte ich ihm im Prinzip Recht gegeben.

Von den weiteren Darlegungen Vorländers möchte ich hier nur noch den folgenden Satz (S. 85 seiner Abhandlung) streifen:

„Geben denn Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd in wäßriger Lösung Hydroxyl-Ionen? Gibt es überhaupt Verbindungen der Zusammensetzung $Fe(OH)_3$, $FeO.OH$, $Zn(OH)_2$ oder $Al(OH)_3$, Hydroxyde, welche man in allen Lehrbüchern formuliert findet? Sicher nicht.“

Die erste dieser Fragen ist unbedingt mit Ja zu beantworten, obwohl die Konzentration der Hydroxyl-Ionen, infolge der Schwerlöslichkeit der betreffenden Verbindungen, nur

---

[1]) Manche Physikochemiker haben vielleicht eine etwas abweichende Auffassung von der Sache.

klein ist. So erscheint denn auch die Polemik gegen die Bezeichnung dieser Körper als Hydroxyde und die Mahnung, sie wieder Oxydhydrate zu nennen, nicht gerechtfertigt. Übrigens sind die Namen Eisenhydroxyd anstelle von Eisenoxydhydrat usw. älter als die elektrolytische Dissoziationstheorie. Sie entstanden, als die dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen verlassen wurde und über das Durchgangs-Stadium der Typentheorie sich die heute geltenden Anschauungen vorbereiteten.

Frage 2 ist dahin zu beantworten: $Zn(OH)_2$ ist eine wohl charakterisierte, krystallinische Verbindung, die auch krystallinisch in der Natur vorkommen soll.[1]) $Al(OH)_3$, $AlO.OH$ und $FeO.OH$ bilden die Mineralien Hydrargillit, Diaspor und Goethit.

Schließlich sei es erlaubt, an eine Anekdote aus alter Zeit zu erinnern, die vielleicht erfunden ist, aber den Kern der Sache trifft. In der athenischen Philosophenschule bemühte man sich, eine zutreffende Definition des Menschen aufzufinden. Man stritt lange hin und her und einigte sich schließlich auf die Formel: „Der Mensch ist ein zweibeiniges Tier ohne Federn“. Am nächsten Tage brachte Diogenes einen gerupften Hahn in die Schule und warf ihn auf den Tisch mit den Worten: „Seht, hier ist Euer Mensch“!

Die Säuren und Basen der Definitionen sind auch solche zweibeinige Tiere ohne Federn.

Braunschweig, Techn. Hochschule, 8. Februar 1913.

---

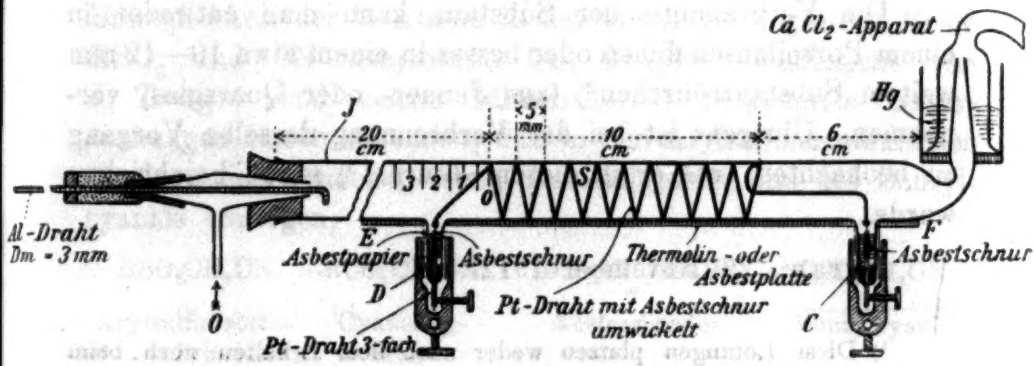
[1]) Abegg, Handb. d. Anorgan. Chem. II [2], S. 338.

Ein von innen elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische Analyse;

von

J. Marek.

Es wurde gezeigt[1]), daß organische Substanzen auch ohne Zuhilfenahme eines Sauerstoffüberträgers sicher und vollständig verbrennen können. Man kann daher das freie Innere des Verbrennungsrohres für die Anbringung einer billigen elektrischen Erhitzungsvorrichtung verwenden und zwar auf die aus der folgenden Skizze ersichtliche Weise.



S ist eine Spirale, welche man aus einem 0,3—0,5 mm dickem und etwa 60—70 cm langem, mit einer etwa 1 mm dicken Asbestschnur spiralig umwundenen Platindraht anfertigt. Die beiden Enden der Asbestschnur sind an die Spirale mittels eines dünnen Platindrahtes befestigt.[2])

D und *C* sind etwa 5—7 mm weite Ansatzröhren (aus Jenaerglas), in denen der dort dreifach zusammengelegte Platindraht der Spirale (welcher hier mit einer schwach ausgeglühten Asbestschnur so umwickelt wird, daß er in *C* und *D*

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 720 (1911).

[2]) Bevor diese Spirale in das Rohr gebracht wird, muß sie zuvor schwach ausgeglüht werden, damit die organischen Substanzen der Asbestschnur zerstört werden.

zentrisch und ziemlich festsitzt) eingelötet wird (ohne Verwendung einer leichtflüssigen Glasschmelze).[1]) Über diese zwei mit Asbestpapier umwickelten Ansatzröhren werden — für die Zuleitung des elektrischen Stromes — passende Klemmen geschoben. *J* ist ein Jenaer Glasrohr von etwa 20 mm lichter Weite. — Der vordere Teil des mit einer Röhrenklemme festgehaltenen Verbrennungsrohres liegt auf einer Thermolin- oder Asbestplatte *EF*.

Erreicht das Quecksilber im Verschlußstücke die nötige Temperatur (60—70°) nicht, so überdeckt man den vordersten Teil des Verbrennungsrohres — ganz oder teilweise — mit einer etwa 10 cm langen Rinne (von etwa 4 cm Durchmesser) aus Asbestpappe.

Der Verbrauch an elektrischer Energie beträgt bei einem 0,3 mm starken Platindraht etwa 400 Watt.

Die Verbrennung der Substanz kann man entweder in einem Porzellanschiffchen oder besser in einem etwa 10—12 mm weitem Substanzröhrchen[2]) (aus Jenaer- oder Quarzglas) vornehmen. Übrigens ist bei der Verbrennung derselbe Vorgang zu beobachten, wie er in diesem Journal[3]) schon beschrieben wurde.

Agram, 29. November 1912.

---

[1]) Diese Lötungen platzen weder nach dem Erkalten noch beim Erhitzen.

[2]) Dies. Journ. [2] 84, 726 (1911).

[3]) Daselbst S. 716, 726—730.

Über Arylsulfonacetone, Arylsulfonacetophenone und Cyanbenzylarylsulfone;

von

J. Tröger und O. Beck.

[Mitteilung aus dem pharmaz.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Die Löslichkeit der von J. Tröger und W. Hille[1]) zuerst dargestellten Arylsulfonacetonitrile, RSO_2CH_2CN, in Ätzalkali und der große Widerstand, den diese Nitrile der Verseifung mit Ätzalkalien entgegensetzen, sprechen für die Beweglichkeit der H-Atome in der durch die negativen Reste RSO_2 und CN umgebenen CH_2-Gruppe. Zahlreiche von J. Tröger und seinen Mitarbeitern[2]) ausgeführte Untersuchungen lassen erkennen, daß in den Arylsulfonacetonitrilen Analoga des Cyanessigesters, Acetessigesters und des Benzylcyanids vorliegen:

$RSO_2CH_2^*CN$	$RCO_2CH_2^*CN$	$RCO_2CH_2^*COCH_3$	$C_6H_5CH_2^*CN$
Arylsulfonacetonitril	Cyanessigester	Acetessigester	Benzylcyanid.

In den angeführten Verbindungen sind die mit einem Stern bezeichneten H-Atome der CH_2-Gruppe durch Natrium bzw. Alkyle ersetzbar, und neigen alle diese Methylenverbindungen infolge der leichten Beweglichkeit ihrer H-Atome zu vielerlei Kondensationsreaktionen. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß die Gruppe RSO_2 im Verein mit der CN-Gruppe auf die H-Atome der CH_2-Gruppe eine ähnliche Wirkung ausübt wie beim Cyanessigester die Gruppen RCO_2 und CN, beim Acetessigester die Gruppen RCO_2 und $COCH_3$ und beim Benzylcyanid die Gruppen C_6H_5 und CN. Da also die RSO_2-Gruppe eine ähnliche Wirkung aufweist wie die RCO_2-Gruppe, so war anzunehmen, daß auch Verbindungen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 201—235.

[2]) Daselbst 72, 336; 78, 1, 123; Arch. Pharm. 247, 613 u. 618.

vom Typus RSO_2CH_2COR, d. h. Arylsulfonketone sich den oben genannten Verbindungen in ihren Eigenschaften anschließen würden. Um diese Frage zu entscheiden, sind einige Vertreter der Arylsulfonacetone und Arylsulfonacetophenone dargestellt und auf ihr Verhalten gegen Ätzalkalien geprüft worden. Von den Arylsulfonacetonen waren bereits einige Repräsentanten bekannt, nämlich das Benzolsulfonaceton und das p-Toluolsulfonaceton, die beide von R. und W. Otto[1]) beschrieben sind, sowie ferner die beiden von J. Tröger nnd F. Bolm[2]) dargestellten und näher untersuchten α- bzw. β-Naphtylsulfonacetone. An diesen bereits bekannten, sowie an einigen bisher noch nicht beschriebenen Arylsulfonacetonen konnte die vermutete Löslichkeit in Ätzalkalien und die Wiederfällung dieser Sulfonketone aus ätzalkalischen Lösungen durch Mineralsäure bestätigt werden. Auch alle in vorliegender Arbeit beschriebenen Arylsulfonacetophenone sind in Ätzalkalien mehr oder weniger leicht löslich und durch Säuren aus derartigen Lösungen wieder fällbar. Allerdings wirkt das Radikal COC_6H_5 auf die Ersetzbarkeit der H-Atome der CH_2-Gruppe durch Alkalimetall weniger günstig als das Radikal CH_3CO, und können auch gewisse, in dem Arylsulfonradikal enthaltene Substituenten die genannte Löslichkeit in Ätzalkalien herabmindern. Nachdem somit festgestellt war, daß eine Arylsulfongruppe einerseits und eine Cyan-, bzw. Acylgruppe andererseits die Beweglichkeit der H-Atome einer beide Radikale verbindenden CH_2-Gruppe bewirkten, war es von Interesse, auch einmal Verbindungen vom Typus

$$RSO_2CH_2C_6H_4CN$$

auf ihre Löslichkeit in Ätzalkalien zu prüfen.

Der Versuch ergab die gänzliche Unlöslichkeit derartiger Verbindungen in Ätzalkalien. Ein also zwischen CH_2 und CN getretener Benzolrest hebt den elektronegativen Einfluß, den sonst die CN-Gruppe äußert, auf und der elektronegative Charakter der Arylsulfongruppe ist allein nicht genügend, um die H-Atome der CH_2-Gruppe beweglich zu machen.

Um nun zu den Arylsulfonacetonen bzw. -acetophenonen zu kommen, waren zwei Wege naheliegend: 1. Die Umsetzung

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 401. [2]) Daselbst [2] 55, 398.

des Chloracetons und Chloracetophenons mit sulfinsauren Salzen. 2. Die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Arylsulfonacetonitrile. Wie vorauszusehen war, ging die Reaktion nach der ersten Methode glatt von statten, während die Grignard-Reaktion, die nach folgenden Gleichungen hätte erfolgen müssen, ein negatives Resultat ergab.

I. $$RSO_2CH_2CN + CH_3MgJ =$$

$$RSO_2CH_2.C\begin{matrix}\diagup NMgJ \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \xrightarrow{+2\,H_2O} MgJ.OH + NH_3 + RSO_2CH_2COCH_3.$$

II. $$RSO_2CH_2CN + C_6H_5MgBr =$$

$$RSO_2CH_2.C\begin{matrix}\diagup NMgBr \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{+2\,H_2O} MgBrOH + NH_3 + RSO_2CH_2COC_6H_5.$$

Daß die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Arylsulfonacetonitrile nicht die gewünschten Ketone lieferte, war nicht auffallend, da im allgemeinen Nitrile für Grignard-Reaktionen nicht besonders geeignet sind und Substituenten im aliphatischen bzw. aromatischen Radikale auf das Gelingen der Reaktion von großem Einflusse sind. Da nun die Arylsulfongruppe auch bei der Hofmannschen Aminsynthese aus Amiden störend wirkt, so war von vornherein kein allzu günstiges Resultat in dieser Hinsicht zu erwarten. J. Tröger und W. Hille[1]) haben an den Arylsulfonacetamiden gezeigt, daß nur die erste Phase der Hofmannschen Aminsynthese, d. h. die Bildung von Brom bzw. Chloramiden möglich ist und die Einwirkung von Alkali auf solche Brom- bzw. Chloramide nur bromierte bzw. chlorierte Sulfone liefert. Diese seiner Zeit gemachte Beobachtung stand im Einklang mit der bereits von Hofmann[2]) beobachteten Tatsache, daß, wenn Säureamide negative Elemente (z. B. Chlor) enthalten, die Bildung der entsprechenden Aminbasen aus den substituierten Säureamiden nicht erfolgt. Um ganz sicher zu gehen, daß der negative Ausfall der Grignard-Reaktion bei der beabsichtigten Ketonsynthese nur von dem störenden Einflusse der Arylsulfongruppe und nicht etwa von nicht richtig eingehaltenen Versuchsbedingungen abhängig ist, sind auch das Acetonitril CH_3CN, das Monochloracetonitril, CH_2ClCN und das Benzyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 201. [2]) Ber. 18, 2734.

cyanid, $C_6H_5CH_2CN$, in ihrem Verhalten gegen Grignard-Reagens geprüft. Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Acetonitril führte zu Acetophenon, beim Monochloracetonitril gelang die Isolierung eines wohlcharakterisierten Reaktionsproduktes nicht, beim Benzylcyanid entstand Desoxybenzoin, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, während bei Arylsulfonacetonitrilen die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten wurden. Nachdem somit der hemmende Einfluß des Arylsulfonradikals auf das Gelingen der Grignard-Reaktion erkannt war, bot es Interesse, auch das Verhalten der Arylsulfonketone gegen Grignard-Reagens zu studieren. Diese Reaktion mußte bei positivem Ausfall zu tertiären Alkoholen bzw. zu aus solchen unter Wasseraustritt gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Mit der Stammsubstanz der Arylsulfonacetophenone, dem Acetophenon selbst, gelang sowohl mit C_6H_5MgBr als auch mit CH_3MgJ die Reaktion und führte im ersteren Falle zu einem tertiären Alkohole, im zweiten zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Bei dem Bromacetophenon konnte ein einheitliches Reaktionsprodukt nicht isoliert werden, bei den Arylsulfonacetophenonen versagte das Grignard-Reagens gänzlich und gab die unveränderten Ketone zurück. Aus diesen Versuchsreihen ergibt sich somit, daß sowohl im Acetonitril als auch im Acetophenon eingetretenes Halogen die Grignard-Reaktion erschwert bzw. verhindert, und daß nach Eintritt von RSO_2 die Reaktion in beiden Fällen versagt. Bei den im experimentellen Teile beschriebenen Arylsulfonketonen wurde die Löslichkeit in Ätzalkalien, sowie bei einem Vertreter dieser Ketone das Verhalten gegen Grignard-Reagens geprüft. Kondensationsprodukte, wie sie mit Leichtigkeit bei den Arylsulfonacetonitrilen entstehen, scheinen bei den Arylsulfonketonen nicht oder nur schwierig sich zu bilden. Wenigstens zeigten Kondensationsversuche mit $NOOC_5H_{11}$ und C_2H_5ONa einerseits und mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von wenig Natronlauge andererseits, daß die Arylgruppe und die RSO_2-Gruppe den H-Atomen der Methylengruppe nicht dieselbe Beweglichkeit verleihen wie die RSO_2- und CN-Gruppe in den Arylsulfonacetonitrilen. Hiermit steht auch im Einklang, daß die Arylsulfonacetone weniger leicht in wäßriger Natronlauge löslich sind, als die Arylsulfonacetonitrile.

Experimenteller Teil.

I. Arylsulfonacetone. Alle nachstehend angeführten Arylsulfonacetone wurden durch Einwirkung von Monochloraceton auf sulfinsaure Salze (etwas mehr als theoretisch erforderlich) erhalten. Man erwärmt die Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur, verdampft nach vollendeter Reaktion (kenntlich durch reichliche NaCl-Abscheidung) den Alkohol, digeriert den öligen Rückstand zur Entfernung des NaCl und nicht in Reaktion getretenen sulfinsauren Salzes mit Wasser in der Kälte und krystallisiert den in Wasser unlöslichen Teil aus Ligroin.

p-Toluolsulfonaceton, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_3$. Diese bereits von R. Otto[1]) beschriebene Verbindung erhält man beim Krystallisieren in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 52° (Otto, Schmp. 51°). Sie ist, wie anzunehmen war, leicht in kalter wäßriger Natronlauge löslich, und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure sofort wieder krystallinisch abgeschieden. Die so erhaltene Verbindung zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmp. 51°. Die Natronlauge hatte daher nicht spaltend, sondern nur lösend gewirkt.

o-Anisolsulfonaceton, $CH_3O.C_6H_4SO_2CH_2COCH_3$, entsteht aus Monochloraceton und o-anisolsulfinsaurem Natrium.[2]) Aus Ligroin erhält man das Keton in weißen prismatischen Nadeln, die bei 65° schmelzen, in kalter Natronlauge sehr leicht löslich sind und durch Salzsäure in unveränderter Form wieder gefällt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 426.

[2]) Das zu dem Versuch benutzte o-anisolsulfinsaure Natrium wurde nach Gattermann aus der Diazoverbindung des o-Anisidins mit SO_2 und mol. Cu bereitet, doch wurde nach vollendeter Reaktion die gebildete Sulfinsäure der sauren Flüssigkeit nicht durch Ausäthern entzogen, sondern nach Thomas (Chem. Soc. J. 95, 342—345) mit $FeCl_3$ als Ferrisulfinat aus saurer Lösung gefällt. Das Ferrisulfinat zersetzt man mit NH_3, äthert das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom $Fe(OH)_3$ aus, neutralisiert die freie Sulfinsäure mit Sodalösung und dampft dann die wäßrige Lösung des entstandenen Sulfinats zur Trockne.

0,1154 g gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0538 g H_2O, entsprechend 52,7 % C und 5,21 % H.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{12}SO_4$:	Gef:
C = 52,63	52,70 %
H = 5,26	5,21 „ .

o-Anisolsulfonacetonoxim, $CH_3O.C_6H_4SO_2CH_2C(NOH)CH_3$. Zur Bereitung dieses Oxims wird o-Anisolsulfonaceton mit salzsaurem Hydroxylamin (ein- und $^1/_2$fache der theoretischen Menge) auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung eine dem obigen Chlorhydrat entsprechende Menge Soda, in wenig heißem Wasser gelöst, hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen verdampft man den Alkohol, behandelt mit kaltem Wasser und krystallisiert den in Wasser unlöslichen Teil des Rückstandes aus verdünntem Alkohol. Man erhält so das Oxim in derben prismatischen Krystallen vom Schmp. 160,5°.

0,1541 g gaben 9 ccm N bei 21° und 752 mm, entsprechend 5,9 % N.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{13}SO_4N$:	Gef:
N = 5,76	5,9 %.

p-Phenetolsulfonaceton, $C_2H_5OC_6H_4SO_2CH_2COCH_3$, erhält man aus Monochloraceton und p-phenetolsulfinsaurem Natrium[1]) erhalten, bildet es nach dem Reinigen aus Ligroin weiße, bei 67,5° schmelzende Nadeln. Es ist leicht löslich in kalter Natronlauge und fällt unverändert beim Ansäuern wieder aus.

0,1044 g gaben 0,209 g CO_2 und 0,0543 g H_2O, entspr. 54,60 % C und 5,78 % H.

Ber. auf die Formel $C_{11}H_{14}SO_4$:	Gef.:
C = 54,54	54,60 %
H = 5,78	5,78 „ .

p-Phenetolsulfonacetonoxim, $C_2H_5OC_6H_4SO_2C(NOH)CH_3$. Analog der Anisolverbindung erhalten, bildet es aus verdünntem Alkohol krystallisiert, weiße, bei 127° schmelzende Blättchen.

0,1446 g gaben 7,2 ccm N bei 25° und 752 mm, entspr. 5,39 % N.

Ber. auf die Formel $C_{11}H_{15}SO_4N$:	Gef.:
N = 5,45	5,39 %.

II. Arylsulfonacetophenone. Nachdem die Alkalilöslichkeit der Arylsulfonacetone gelehrt, daß infolge der die

[1]) Gewonnen nach dem Verfahren von Gattermann und Thomas.

CH_2-Gruppe umgebenden RSO_2- und $COCH_3$-Gruppen die H-Atome der Methylengruppe durch Alkalimetall ersetzbar sind, war es von Interesse, auch Arylsulfonketone auf ihre Alkalilöslichkeit zu prüfen, in denen RSO_2 und COC_6H_5 an die CH_2-Gruppe gebunden sind. Zu diesem Zwecke sind einige Arylsulfonacetophenone, von denen bisher noch keine Vertreter bekannt waren, bereitet worden. Zu diesem Zwecke läßt man auf ω-Chloracetophenon in alkoholischer Lösung sulfinsaures Salz, das man zweckmäßig in geringem Überschuß verwendet, einwirken. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist meist eine reichliche NaCl-Abscheidung eingetreten, doch erhitzt man zweckmäßig zur Vollendung der Reaktion 2—3 Stunden lang, verdampft dann den Alkohol, digeriert den Abdampfrückstand mit Wasser und krystallisiert den in Wasser unlöslichen Teil aus Alkohol.

Benzolsulfonacetophenon, $C_6H_5SO_2CH_2COC_6H_5$. Wird aus benzolsulfinsaurem Natrium und ω-Chloracetophenon[1]) erhalten. Bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne weiße, bei 96° schmelzende Nadeln, die in kalter wäßriger Natronlauge gut löslich sind und beim Ansäuern der alkalischen Lösung unverändert und krystallinisch wieder gefällt werden.

I. 0,1824 g gaben 0,1658 g $BaSO_4$, entsprechend 12,48 % S.
II. 0,1176 g gaben 0,2782 g CO_2 und 0,0478 g H_2O, entsprechend 64,52 % C und 4,52 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}SO_3$:		Gefunden: I	II
C	= 64,61	—	64,52 %
H	= 4,61	—	4,52 „
S	= 12,31	12,48	— „ .

Benzolsulfonacetophenonoxim, $C_6H_5SO_2CH_2C(NOH)C_6H_5$. Das aus obigem Keton in üblicher Weise bereitete Oxim krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in weißen, bei 134° schmelzenden Nadeln.

0,1006 g gaben 4,6 ccm N bei 23° und 765 mm, entsprechend 5,16 % N.

---

[1]) Das ω-Chloracetophenon wurde teils aus Chloracetylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (Ann. chim. [6] 1, 507) dargestellt, teils von Kahlbaum (Berlin) bezogen.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{13}SO_3N$:	Gef.:
N = 5,09	5,16 %.

Benzolsulfonacetophenonsemicarbazon, $C_6H_5SO_2CH_2.C(N.NHCONH_2)C_6H_5$, erhält man, wenn obiges Keton mit einem geringen Überschuß von salzsaurem Semicarbazid und einer dem Chlorhydrat entsprechenden Menge Natriumacetat 3 Stunden lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Abdampfen des Alkohols behandelt man mit warmem Wasser und krystallisiert nach dem Erkalten den in Wasser unlöslichen Teil aus Alkohol. Man erhält so weiße, bei 194,5° schmelzende Nadeln.

I. 0,0984 g gaben 12 ccm N bei 25° und 758 mm, entsprechend 13,52 % N.

II. 0,0943 g gaben 11,1 ccm N bei 25° und 760 mm, entsprechend 13,69 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{15}H_{15}SO_3N_3$:	I	II
N = 13,24	13,52	13,09 %.

Benzolsulfonacetophenonphenylhydrazon, $C_6H_5SO_2CH_2.C(N.NHC_6H_5)C_6H_5$, erhält man beim mehrstündigen Erhitzen des Ketons mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge von salzsaurem Phenylhydrazin und der dem Chlorhydrat entsprechenden Menge Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach Verdampfen des Alkohols, Behandeln des Abdampfrückstandes mit Wasser und Krystallisieren des in Wasser unlöslichen Teiles aus Alkohol erhält man das Phenylhydrazon in schwach gelblichen, bei 170° schmelzenden Krystallnadeln.

0,1050 g gaben 7,4 ccm N bei 24° und 764 mm, entsprechend 7,91 % N.

Ber. auf die Formel $C_{20}H_{18}SO_2N_2$:	Gef.:
N = 8,00	7,91 %.

p-Chlorbenzolsulfonacetophenon, $Cl.C_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$. Entsteht aus p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium[1]) und ω-Chloracetophenon. Das Keton krystallisiert aus Alkohol in leichten weißen Nadeln, die bei

[1]) Wurde aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid bereitet; vergl. hierzu: J. Tröger u. Hille, dies. Journ. [2] 73, 227.

134,5° schmelzen. In kalter wäßriger Natronlauge war das Keton sehr schwer löslich. 0,05 g lösten sich in 10 ccm NaOH selbst beim mäßigen Erwärmen nicht vollständig auf. Der in Lösung gegangene Teil des Ketons zeigte nach dem Ausfällen durch Salzsäure den Schmp. 132°—133°.

I. 0,1040 g gaben 0,2170 g CO_2 und 0,0344 g H_2O, entsprechend 56,91 % C und 3,70 % H.

II. 0,1466 g gaben 0,0697 g AgCl, entsprechend 11,76 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{11}SO_3Cl$:	Gefunden: I	II
C = 57,06	56,91	— %
H = 3,73	3,70	— „
Cl = 12,02	—	11,76 „ .

p-Chlorbenzolsulfonacetophenonoxim, $Cl.C_6H_4SO_2CH_2.C(NOH)C_6H_5$. In üblicher Weise gewonnen, bildet das Oxim nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol weiße, bei 131°—132° schmelzende Nadeln.

0,2341 g gaben 9,2 ccm N bei 16° und 753 mm, entsprechend 4,52 % N.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{12}SO_3NCl$:	Gef.:
N = 4,52	4,52 %.

p-Toluolsulfonacetophenon, $CH_3.C_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$. Das aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und ω-Chloracetophenon bereitete Keton krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 110° schmelzenden Nadeln, die relativ leicht in kalter Natronlauge löslich sind und von gleichem Schmelzpunkte, sowie krystallinisch aus der Alkalilösung auf Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt werden.

I. 0,0990 g gaben 0,2388 g CO_2 und 0,0430 g H_2O, entsprechend 65,79 % C und 4,86 % H.

II. 0,1710 g gaben 0,1470 g $BaSO_4$, entsprechend 11,80 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{14}SO_3$:	Gefunden: I	II
C = 65,69	65,79	— %
H = 5,11	4,86	— „
S = 11,68	—	11,80 „ .

p-Toluolsulfonacetophenonsemicarbazon, $CH_3C_6H_4SO_2CH_2.C(N.NH.CONH_2).C_6H_5$, analog der Benzolverbindung bereitet, bildet das Semicarbazon nach dem Krystallisieren aus Alkohol weiße, bei 208,5° schmelzende Nadeln.

0,1579 g gaben 17,8 ccm N bei 21° und 751 mm, entsprechend 12,62 % N.

Ber. auf die Formel $C_{16}H_{17}SO_3N_3$:	Gef.:
N = 12,69	12,62 %.

α-Naphtalinsulfonacetophenon, $C_{10}H_7SO_2CH_2COC_6H_5$. Bei Darstellung dieses Ketons aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und ω-Chloracetophenon wurde, nachdem unter Abscheidung von NaCl Reaktion eingetreten war, nur noch etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, da längeres Erhitzen verharzte Produkte lieferte, die die Reinigung des Ketons sehr erschwerten. Zur Reinigung krystallisiert man das Keton aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle. Man gewinnt so das α-Naphtalinsulfonacetophenon in Form weißer, bei 89° schmelzender Nadeln, die in Natronlauge ziemlich schwer löslich waren (0,05 g lösten sich in 10 ccm NaOH erst beim gelinden Erwärmen vollständig auf). Aus der alkalischen Lösung des Ketons fällt Salzsäure die unveränderte Verbindung wieder aus.

0,1114 g gaben 0,2837 g CO_2 und 0,0447 g H_2O, entsprechend 69,46 % C und 4,49 % H.

Ber. auf die Formel $C_{16}H_{14}SO_3$:	Gef.:
C = 69,68	69,46 %
H = 4,52	4,49 „ .

α-Naphtalinsulfonacetophenonoxim, $C_{10}H_7SO_2CH_2.C(NOH)C_6H_5$. In der üblichen Weise bereitet, bildet es, aus stark verdünntem Alkohol krystallisiert, weiße, derbe, bei 173° schmelzende Prismen.

I. 0,1451 g gaben 5,2 ccm N bei 19° uud 753 mm, entsprechend 4,06 % N.

II. 0,1525 g gaben 5,9 ccm N bei 22° und 754 mm, entsprechend 4,33 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{16}H_{15}SO_3N$:	I	II
N = 4,31	4,06	4,33 %.

α-Naphtalinsulfonacetophenonphenylhydrazon, $C_{10}H_7SO_2CH_2.C(N.NHC_6H_5)C_6H_5$. Das mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium gewonnene Phenylhydrazon erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alhokol, in dem es schwer löslich ist, in gelben prismatischen Säulen, die bei 191°—192° unter Bräunung schmelzen.

I. 0,2022 g gaben 12 ccm N bei 23° und 765 mm, entsprechend 6,70 % N.
II. 0,1048 g gaben 6,5 ccm N bei 23° und 765 mm, entsprechend 6,99 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{14}H_{20}SO_2N_2$:	I	II
N = 7,00	6,70	6,99 %.

o-Anisolsulfonacetophenon, $CH_3OC_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$. Bei Darstellung dieses Ketons darf man nicht zu lange erhitzen, da sonst die Bildung harziger Stoffe erfolgt. Aus wenig Alkohol krystallisiert das Keton in schönen derben prismatischen Krystallen vom Schmp. 79°. In Natronlauge erwies sich das Keton als gut löslich und wird auch aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in unveränderter Form wieder abgeschieden.

0,1051 g gaben 0,2384 g CO_2 und 0,0474 g H_2O, entsprechend 61,86 % C und 5,05 % H.

Ber. auf die Formel $C_{15}H_{14}SO_4$:	Gef.:
C = 62,07	61,86 %
H = 4,88	5,05 „ .

o-Anisolsulfonacetophenonphenylhydrazon, $CH_3OC_6H_4SO_2CH_2C(N.NHC_6H_5)C_6H_5$. Das in üblicher Weise gewonnene Produkt bildet gelbe Prismen, die sich bei 165° gelbrot färben und bei 167,5° schmelzen.

I. 0,1000 g gaben 6,9 ccm N bei 24° und 763 mm, entsprechend 7,73 % N.
II. 0,1139 g gaben 7,6 ccm N bei 24° und 758 mm, entsprechend 7,43 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{21}H_{20}SO_2N_2$:	I	II
N = 7,37	7,73	7,43 %.

p-Phenetolsulfonacetophenon, $C_2H_5OC_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$. Das aus p-phenetolsulfinsaurem Natrium und ω-Chloracetophenon erhaltene Keton bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne weiße prismatische Nadeln vom Schmp. 130°, und ist in Natronlauge ziemlich schwer löslich (0,05 g lösten sich in 10 ccm NaOH erst beim schwachen Erwärmen vollständig auf). Aus der alkalischen Lösung wird das Keton durch Salzsäure in unveränderter Form wieder abgeschieden.

I. 0,0988 g gaben 0,2280 g CO_2 und 0,0496 g H_2O, entsprechend 62,94 % C und 5,58 % H.
II. 0,1578 g gaben 0,3652 g CO_2 und 0,0751 g H_2O, entsprechend 63,11 % C und 5,29 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{16}SO_4$:	Gefunden: I	II
C = 63,16	62,94	63,11 %
H = 5,26	5,58	5,29 „ .

p-Phenetolsulfonacetophenonoxim, $C_{16}H_{17}SO_4N$. Das in üblicher Weise erhaltene Oxim bildet, aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert, schöne weiße prismatische Nadeln vom Schmp. 150°.

0,1560 g gaben 6,2 ccm N bei 23° und 761 mm, entsprechend 4,47 % N.

Ber. auf die Formel $C_{16}H_{17}SO_4N$:	Gef.:
N = 4,39	4,47 %.

III. Einwirkung von Grignard-Reagens auf Acetonitril und substituierte Acetonitrile. Wie in der Einleitung gesagt, hätte die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Arylsulfonacetonitrile bei normalem Verlaufe Arylsulfonketone geben müssen, indem anstelle der CN- eine COR-Gruppe eingetreten wäre. Man hätte also mit CH_3MgJ zu obigen Arylsulfonacetonen und mit C_6H_5MgBr zu obigen Arylsulfonacetophenonen kommen müssen. Leider hat sich dieses Ziel praktisch nicht erreichen lassen, wenigstens nicht unter den bisher eingehaltenen Bedingungen. Die mit Organomagnesiumverbindungen in Äther ausgeführten Versuche haben bisher immer nur das unveränderte Arylsulfonacetonitril ergeben. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile der Fett- und Benzolreihe liegen mehrere Arbeiten vor. E. E. Blaise[1]) konstatierte, daß Nitrile beider Reihen reagieren, daß jedoch bei cyklischen Nitrilen der Ort des Substituenten von großem Einfluß auf die Ausbeute des Reaktionsproduktes sein kann. So gibt z. B. mit C_2H_5MgJ das Benzonitril in einer Ausbeute von 80 % das Propionylbenzol, während beim o-Tolunitril 17 % Propionyltoluol und beim p-Tolunitril 40 % p-Propionyltoluol erhalten werden. Diese Tatsache spricht deutlich dafür, daß der in Orthostellung

[1]) Compt. rend. 132, 38, 978; 133, 1217.

eingetretene Substituent hemmend auf die Reaktion wirkt. Nitrile vom Typus des Benzylcyanids reagieren nach E. E. Blaise sehr schlecht, doch hat genannter Autor Ketone mit Benzylradikal aus Nitrilen der Fettreihe mittels $C_6H_5CH_2MgCl$ bereiten können. Es sind von ihm auf diese Weise mit Butyronitril und Isocapronsäurenitril das Benzylpropylketon und das Benzylisoamylketon gewonnen worden. Auch ein o-Methyldesoxybenzoin beschreibt genannter Autor, gibt jedoch für diese Verbindung weder Darstellungsverfahren noch Konstitutionsformel an. Für ein o-Methyldesoxybenzoin sind aber zwei Möglichkeiten denkbar:

$$CH_3C_6H_4COCH_2C_6H_5 \text{ oder } C_6H_5CO.CH_2C_6H_4CH_3.$$

Es ist anzunehmen, daß E. E. Blaise die erstere Verbindung meint und wird er sie vermutlich aus o-Tolunitril und $C_6H_5CH_2MgCl$ bereitet haben. Ferner hat E. E. Blaise gezeigt, daß auch Dinitrile wie Cyan $(CN)_2$ mit Grignard-Reagens unter Bildung von Ketonen und daß Cyanessigester mit Grignard-Reagens unter Bildung von Ketonsäureestern reagieren:

$$COOR.CH_2CN + CH_3MgJ =$$

$$COOR.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NMgJ \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} MgJOH + NH_3 + COOR.CH_2COCH_3.$$

Bei der Reaktion zwischen dem Cyanessigester und Grignard-Reagens ist es nur die CN-Gruppe und nicht die COOR-Gruppe, die mit genanntem Reagens in Reaktion getreten ist. Um so auffallender ist es daher, daß Arylsulfonacetonitrile, RSO_2CH_2CN, die sich von dem Cyanessigester nur dadurch unterscheiden, daß für COOR der Rest SO_2R eingetreten ist, mit Grignard-Reagens nicht in Reaktion zu bringen waren. Wenn auch, wie schon lange bekannt, eine große Analogie zwischen Carbon- und Sulfonsäuren besteht, so braucht hier der für C eingetretene S nicht allein der Hinderungsgrund für die Reaktion zu sein, sondern es kann die hemmende Wirkung bei den Arylsulfonverbindungen auch von dem Arylradikal mit beeinflußt sein, so daß das Mißlingen der Grignard-Reaktion auf den Einfluß der gesamten Arylsulfongruppe zurückzuführen ist, einen Einfluß, den die $COOC_2H_5$-Gruppe nicht zeigt, wie obiges Beispiel lehrt. Daß das Aryl-

sulfonradikal in seiner Gesamtheit die hemmende Wirkung ausübt, geht daraus hervor, daß sowohl Acetonitril, CH_3CN, als auch Benzylcyanid, d. h. das Phenylderivat des Acetonitrils mit Grignard-Reagens unter Ketonbildung reagieren. Daß es aber nicht die SO_2-Gruppe allein ist, welche auf das Gelingen der Grignard-Reaktion hemmend wirkt, dafür sprechen andererseits die oben angeführten Versuchsreihen von E. E. Blaise. Nachdem durch eine größere Zahl von Vorversuchen festgestellt war, daß Arylsulfonacetonitrile mit Grignard-Reagens nicht in der gewünschten Weise unter Bildung von Arylsulfonketonen reagieren, sind die Versuchsreihen auch auf die Stammsubstanz obiger Nitrile, das Acetonitril, sowie dessen Phenylderivat ausgedehnt worden. Versuche, die mit Acetonitril und CH_3MgJ ausgeführt wurden und die als normales Reaktionsprodukt das Aceton hätten liefern müssen, gaben ein flüssiges Reaktionsprodukt, aus dem durch fraktionierte Destillation genanntes Keton nicht isoliert werden konnte, so daß, da ein normaler Reaktionsverlauf hier nicht erfolgt war, die Versuche mit CH_3MgJ nicht weiter auf Benzylcyanid ausgedehnt sind. Es ist deshalb das Verhalten von C_6H_5MgBr gegen Acetonitril, Benzylcyanid, Monochloracetonitril und Arylsulfonacetonitrile untersucht worden.

Acetonitril und C_6H_5MgBr. Die in bekannter Weise mit sorgfältig getrockneten Materialien bereitete ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit dem Acetonitril versetzt, das mit über Natrium frisch destilliertem Äther verdünnt war. Nach vollständigem Eintragen des Nitrils vollendet man durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion. Die bei dem Versuche gewählten Mengen waren 7,2 g Mg, 47,1 g C_6H_5Br und 12.3 g Acetonitril. Beim Eintragen der ätherischen Acetonitrillösung in die ätherische Lösung des Grignard-Reagens schied sich eine ölige harzige Masse ab, die auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade ihr Aussehen nicht änderte. Zersetzt man nunmehr nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit Eis und schließlich mit HCl (etwas mehr als zur Bindung des Mg theoretisch erforderlich), trennt die auf der wäßrigen Schicht schwimmende ätherische Schicht ab, wäscht letztere mit Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und

verdunstet den Äther, so erhält man als Abdampfrückstand ein rötliches Ol. Durch Destillation des letzteren erst bei gewöhnlichem, dann unter vermindertem Drucke konnte eine bei 200°—205° siedende Fraktion erhalten werden, in der Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$, vorliegen mußte, dessen Siedepunkt bei 202° liegt. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus der genannten Fraktion einerseits das Semicarbazon, andererseits das Oxim bereitet.

Das Semicarbazon konnte nach dem Reinigen aus 10prozent. Alkohol in weißen Blättchen erhalten werden, die bei 195°—196° schmolzen und bei 200° sich zersetzten, was mit den Angaben in der Literatur sich annähernd deckt.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, daß es sich tatsächlich um das Semicarbazon des Acetophenons handelte.

0,0918 g gaben 19,2 ccm N bei 20° und 753 mm, entsprechend 23,58 % N.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5C(N.NHCONH_2)CH_3$:	Gefunden:
N = 23,73	23,58 %.

Das Oxim wurde aus stark verdünntem Alkohol in schönen langen weißen Nadeln vom Schmp. 59°—60° erhalten.

0,1614 g gaben 14,2 ccm N bei 17° und 753 mm, entspr. 10,11 % N.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5C(NOH)CH_3$:	Gefunden:
N = 10,37	10,11 %.

Die Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Acetonitril hatte also Acetophenon ergeben, war somit ganz normal gemäß den nachstehenden Gleichungen verlaufen:

$$CH_3CN + C_6H_5MgBr =$$

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup NMgBr \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{+\,2\,H_2O} MgBr(OH) + CH_3COC_6H_5 + NH_3.$$

Als Nebenprodukt erhält man außer dem Acetophenon noch Diphenyl, das durch Einwirkung von Brombenzol auf Phenylmagnesiumbromid entsteht und leicht durch Destillation mit Wasserdampf sich abblasen läßt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Diphenyl in weißen, bei 70,5° schmelzenden Blättchen erhalten.

Erwähnt sei noch, daß das Acetophenon mit Grignard-

Reagens schon auf anderem Wege, und zwar von J. Salkind und T. Beburischwili[1]) aus C_6H_5MgBr und CH_3COONa bereitet worden ist.

Chloracetonitril und C_6H_5MgBr. Dieser Versuch hat ein einheitliches wohlcharakterisiertes Produkt nicht ergeben. Trägt man das mit absolutem Äther verdünnte Monochloracetonitril in die ätherische Lösung von C_6H_5MgBr ein, so scheidet sich ein gefärbtes öliges Produkt ab und beim nachherigen Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade schwärzt sich die ganze Masse. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure, Abhebern, Waschen, Trocknen und Verdunsten der ätherischen Schicht resultierte ein nicht weiter zu reinigendes schwarzes harziges Produkt. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, daß in dieser harzigen Masse ω-Chloracetophenon, das bei Einwirkung von Monochloracetonitril auf C_6H_5MgBr hätte entstehen müssen, eingeschlossen sein konnte, so wurde ein Teil dieses harzigen Produktes in alkoholischer Lösung mit benzolsulfinsaurem Natrium einige Stunden lang erhitzt, da für den Fall, daß die harzige Masse das ω-Chloracetophenen enthielt, dieses mit dem Sulfinat Benzolsulfonacetophenon hätte liefern müssen. Der Versuch gab, nachdem nach mehrstündiger Einwirkung der Alkohol abgedampft und der Abdampfrückstand mit kaltem Wasser behandelt war, einen dunklen, in Wasser nicht löslichen Anteil, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem er ziemlich gut löslich war, und Entfärben der alkoholischen Lösung mit Tierkohle eine geringe Menge farbloser, bei 196° schmelzender Blättchen lieferte, die sich als halogen-, schwefel- und stickstoffhaltig erwiesen. Für eine vollständige Analyse war die Menge der gereinigten Substanz zu gering. Daß es sich nicht um das Benzolsulfonacetophenon, das bei 96° schmilzt, handelt, geht schon aus dem bloßen Vergleiche des Schmelzpunktes hervor, sowie aus dem an der neuen Verbindung erkanntem Stickstoffgehalt hervor. Es kann also unmöglich das ω-Chloracetophenon entstanden sein, denn dieses würde mit dem Sulfinat sehr glatt reagiert haben. Da die geringe Menge der neuen Verbindung nur als ein Umsetzungsprodukt eines

[1]) Ber. 42, 4500.

in einer sekundären Reaktion gebildeten Körpers anzusehen ist und das eigentliche Reaktionsprodukt von Monochloracetonitril und Phenylmagnesiumbromid nur ein schwarzes harziges Produkt bildete, so ist diese Versuchsreihe nicht weiter fortgesetzt worden.

Benzylcyanid und C_6H_5MgBr. Gibt man das mit frisch über Natrium destilliertem Äther verdünnte Benzylcyanid zu der ätherischen Lösung des Grignard-Reagens ($^1/_{10}$ mehr als theoretisch erforderlich) unter guter Eiskühlung, so tritt eine weiße vorübergehende Trübung, später eine ölige Abscheidung ein, die schließlich zu einer gelb gefärbten Masse führt. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, zersetzt dann nach dem Abkühlen mit Eis und Salzsäure, trennt, wäscht, trocknet und verdunstet die ätherische Schicht. Man erhält so ein gelbrotes dickes öliges Produkt, das bei der Wasserdampfdestillation neben etwas nicht in Reaktion getretenem Benzylcyanid ein festes krystallinisches Produkt als Destillat gab, das durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in Diphenyl (Schmp. 70,5°) und etwas Desoxybenzoin, $C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$ (Schmp. 55°), zerlegt werden konnte. Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen dicköligen Anteile erhält man durch Vakuumdestillation ein farbloses dicköliges Produkt, das gleichfalls Desoxybenzoin enthielt, da dieser Anteil mit Hydroxylamin das Oxim des Desoxybenzoins lieferte, welches bei 96° bis 98° schmolz, während in der Literatur der Schmp. 98° sich für das Desoxybezoinoxim angegeben findet. Es war somit die Einwirkung von Benzylcyanid auf Grignard-Reagens normal verlaufen und hatte im Sinne nachstehender Gleichungen zum Desoxybenzoin geführt:

$$C_6H_5CH_2CN + C_6H_5MgBr = C_6H_5CH_2.C\begin{cases}NMgBr\\C_6H_5\end{cases}$$

$$C_6H_5CH_2.C\begin{cases}NMgBr\\C_6H_5\end{cases} + 2\,H_2O = NH_3 + MgBrOH + C_6H_5CH_2.COC_6H_5.$$

Benzolsulfonacetonitril und Grignard-Reagens. Die, wie schon in der Einleitung erwähnt, negativ verlaufenen Versuchsreihen sind nur mit dem Benzolsulfonacetonitril ausgeführt, haben aber immer das Ausgangsmaterial zurück-

geliefert. Es ist das Verhalten des genannten Nitrils sowohl gegen CH_3MgJ, als auch gegen C_6H_5MgBr geprüft worden, doch war in beiden Fällen, wie auch die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, das Ergebnis das gleiche, d. h. ein negatives, so daß andere Nitrile gar nicht weiter auf ihr Verhalten gegen Grignard-Reagens geprüft wurden.

IV. Einwirkung von Grignard-Reagens auf Acetophenon und substituierte Acetophenone. Nachdem durch obige Versuchsreihen der hemmende Einfluß des Arylsulfonradikals auf die Grignard-Reaktion erkannt, war es von Interesse, auch das Verhalten der auf obigem Wege bereiteten Arylsulfonacetophenone gegen Grignard-Reagens zu prüfen. Soweit die Beispiele aus der Literatur lehren, scheint die Reaktion bei Ketonen, die zu tertiären Alkoholen bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt, glatter als bei den Nitrilen zu gehen, und scheinen elektronegative Substituenten in Ketonen die Grignard-Reaktion nicht in dem ungünstigen Sinne zu beeinflussen, wie dies bei den Nitrilen der Fall ist, da Chloraceton[1]) mit CH_3MgJ einen chlorhaltigen Alkohol, $CH_2Cl.C(OH)(CH_3)_2$ gibt und auch im Benzophenon eingetretene Methoxyl- und Äthoxylgruppen[2]) der Einwirkung des Grignard-Reagens nicht hinderlich sind. Leider haben auch hier die Versuchsreihen mit den Arylsulfonacetophenonen und Grignard-Reagens ein negatives Resultat ergeben, indem unverändertes Keton zurückerhalten wurde. Die Stammsubstanz der Arylsulfonacetophenone, das Acetophenon selbst reagierte glatt mit C_6H_5MgBr und CH_3MgJ, während beim ω-Bromacetophenon sich scheinbar sekundäre Reaktionen abspielten und ein wohlcharakterisiertes Reaktionsprodukt nicht erhalten werden konnte.

Acetophenon und C_6H_5MgBr. Die Reaktion zwischen genannten Komponenten führt zum Diphenylmethylcarbinol, einer vorzüglich krystallisierenden Verbindung, die schon von Klages[3]) auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von CH_3MgJ auf Benzophenon dargestellt worden ist. Zur Dar-

[1]) Compt. rend. 134, 774; 145, 437.
[2]) Compt. rend. 151, 515; Ber. 43, 1205.
[3]) Ber. 35, 2646.

stellung des genannten Carbinols nach der neuen Methode versetzt man die in der üblichen Weise bereitete ätherische Lösung von C_6H_5MgBr unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von Acetophenon, wobei ein weißer sandiger Niederschlag entsteht. Nachdem die Reaktion durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, zersetzt man das vorher abgekühlte Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure, trennt, wäscht, trocknet und verdunstet die Ätherschicht und krystallisiert den Rückstand erst aus Alkohol, dann aus Ligroin. Man erhält so das **Diphenylmethylcarbinol**, $(C_6H_5)_2(CH_3)COH$, in prachtvollen weißen, bei 82° bis 83° schmelzenden Prismen.

0,1586 g gaben 0,4912 g CO_2 und 0,1018 g H_2O, entsprechend 84,47 % C und 7,18 % H.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{14}O$:	Gef.:
C = 84,84	84,47 %
H = 7,07	7,18 „ .

Die Reaktion ist somit glatt unter Bildung von Diphenylmethylcarbinol nach folgendem Schema verlaufen:

$$C_6H_5COCH_3 + C_6H_5MgBr =$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}CH_3\\C_6H_5\\OMgBr\end{cases} \xrightarrow{+\,H_2O} Mg(OH)Br + (C_6H_5)_2(CH_3)C.OH.$$

Acetophenon und CH_3MgJ. Die Reaktion führt zum Phenyldimethylcarbinol, das bereits auf vier verschiedenen Wegen nach Grignard erhalten ist, und wie Klages[1]) gezeigt hat, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in H_2O und $(C_6H_5)CH_3)C:CH_2$ zerfällt. Die Umsetzung des CH_3MgJ mit Acetophenon in absolutem Äther erfolgte glatt unter Abscheidung eines weißen sandigen Körpers. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mit Eis und Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Ätherschicht gewaschen, getrocknet und verdampft. Hierbei resultiert schließlich ein gelbliches Öl, dessen Reinigung bei der Destillation im Vakuum insofern Schwierigkeiten bot, als infolge unzureichenden Vakuums eine partielle Wasserabspaltung auftrat. Es wurde deshalb das Öl wiederholt bei gewöhnlichem

[1]) Ber. 35, 2633.

Drucke destilliert, um so eine vollständige Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohole zu erreichen. Auf diese Weise gelang es, das bei 162°—164° siedende Methovinylbenzol, $(C_6H_5)(CH_3)C:CH_2$, zu erhalten, dessen Bildung aus Dimethylphenylcarbinol schon von Klages gezeigt ist.

Bromacetophenon und C_6H_5MgBr. Die Umsetzung führte zu einem dunklen Reaktinsprodukt, aus dem auf keine Weise ein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Da es nicht ausgeschlossen war, daß in dem wenig günstig aussehenden Reaktionsprodukt der erwünschte bromierte Alkohol vorliegen könnte, dessen reaktionsfähiges Bromatom mit sulfinsaurem Salz hätte reagieren müssen, so wurde ein Teil des Reaktionsproduktes mit p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung einige Zeit lang erwärmt, ohne daß auf irgend eine Weise es gelang, ein faßbares einheitliches Produkt zu erhalten.

Benzolsulfonacetophenon und CH_3MgJ bezw. C_6H_5MgBr. In beiden Fällen gaben die Versuchsreihen nur negative Resultate und lieferten das unangegriffene Keton zurück. Um ein höheres Erhitzen des Reaktionsgemisches zu ermöglichen, wurde als Lösungsmittel für das Benzolsulfonacetophenon auch Xylol verwendet, das über metallischem Calcium getrocknet und vor dem Gebrauche über Calcium frisch destilliert war. Auch diese Versuche verliefen vollständig negativ. Die Versuche zeigen alle zur Genüge, daß ein im Acetonitril oder Acetophenon eingeführter Benzolsulfonrest die Einwirkung des Grignard-Reagens verhindert.

V. Cyanbenzylarylsulfone. Zum Schluß seien noch einige Nitrile mit RSO_2 und CH_2-Gruppe angeführt, bei denen die CN-Gruppe nicht direkt an CH_2, sondern durch Vermittelung eines Benzolkerns haftet und die infolge der von CH_2 zu weit entfernt stehenden CN-Gruppe nicht mehr in Natronlauge löslich sind. Die Cyanbenzylarylsulfone werden durch Einwirkung von p-Cyanbenzylchlorid[1]) auf sulfinsaure Salze erhalten. Zur Darstellung der genannten Sulfone erwärmt man

[1]) Das zu diesen Versuchen dienende p-Cyanbenzylchlorid wurde nach Mellinghoff (Ber. 22, 3207) durch Chlorieren von siedendem Tolunitril im Sonnenlicht bereitet.

die Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, indem man zweckmäßig vom sulfinsauren Salz einen geringen Überschuß verwendet. Nach 2—3 stündigem Erwärmen kann man die Reaktion als beendigt ansehen. Man verdunstet dann den Alkohol, digeriert den Abdampfrückstand mit Wasser und krystallisiert den in Wasser unlöslichen Teil aus Alkohol.

p-Cyanbenzylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4CN$, erhält man aus p-Cyanbenzylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium. Das Nitril krystallisiert aus Alkohol in weißen schönen Nadeln vom Schmp. 204,5° und ist in Natronlauge unlöslich.

I. 0,0924 g gaben 0,2224 g CO_2 und 0,0364 g H_2O, entsprechend 65,64 % C und 4,41 % H.

II. 0,0966 g gaben 0,2309 g CO_2 und 0,0386 g H_2O, entsprechend 65,19 % C und 4,47 % H.

III. 0,1516 g gaben 0,1418 g $BaSO_4$, entsprechend 12,83 % S.

IV. 0,2332 g gaben 11,5 ccm N bei 25° und 764 mm, entsprechend 5,50 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{11}SO_2N$:		Gefunden: I	II	III	IV
C	= 65,37	65,64	65,19	—	— %
H	= 4,28	4,41	4,47	—	— „
S	= 12,45	—	—	12,83	— „
N	= 5,55	—	—	—	5,50 „ .

p-Cyanbenzyl-p-chlorphenylsulfon, $ClC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4CN$. Diese aus p-Cyanbenzylchlorid und p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium dargestellte Verbindung erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in prismatischen, bei 148,5° schmelzenden Nadeln, die sich in Natronlauge nicht lösten.

I. 0,1148 g gaben 0,2440 g CO_2 und 0,0393 g H_2O, entsprechend 57,97 % C und 3,83 % H.

II. 0,1182 g gaben 0,2510 g CO_2 und 0,0384 g H_2O, entsprechend 57,91 % C und 3,64 % H.

III. 0,2103 g gaben 9 ccm N bei 16° und 753 mm, entsprechend 4,92 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{10}SO_2NCl$:		Gefunden: I	II	III
C	= 57,65	57,97	57,91	— %
H	= 3,44	3,83	3,64	— „
N	= 4,80	—	—	4,92 „ .

p-Cyanbenzyl-p-tolylsulfon,

$CH_3C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4CN$, entsteht aus p-Cyanbenzylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium und bildet, aus Alkohol krystallisiert, schöne prismatische, bei 211° schmelzende Nadeln, die in Natronlauge unlöslich sind.

I. 0,1006 g gaben 0,2444 g CO_2 und 0,0456 g H_2O, entsprechend 66,26 % C und 5,07 % H.

II. 0,1598 g gaben 7,4 ccm N bei 22° und 764 mm, entsprechend 5,24 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{13}SO_2N$:	Gefunden: I	II
C = 66,42	66,26	— %
H = 4,80	5,07	— „
N = 5,17	—	5,24 „ .

p-Cyanbenzyl-α-naphtylsulfon,

$C_{10}H_7SO_2CH_2C_6H_4CN$, wird mittels α-naphtalinsulfinsaurem Natrium erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisiert, prismatische, bei 162,5° schmelzende, in Natronlauge unlösliche Nadeln.

I. 0,0972 g gaben 0,2505 g CO_2 und 0,0404 g H_2O, entsprechend 70,29 % C und 4,62 % H.

II. 0,1012 g gaben 0,2615 g CO_2 und 0,0387 g H_2O, entsprechend 70,47 % C und 4,25 % H.

III. 0,1487 g gaben 6,4 ccm N bei 23° und 752 mm, entsprechend 4,77 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{15}SO_2N$:	Gefunden: I	II	III
C = 70,36	70,29	70,47	— %
H = 4,23	4,62	4,25	— „
N = 4,56	—	—	4,77 „ .

p-Cyanbenzyl-o-anisylsulfon,

$CH_3OC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4CN$, erhält man aus o-anisolsulfinsaurem Natrium und p-Cyanbenzylchlorid. Das Nitril ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in weißen, bei 121° schmelzenden Blättchen, die in Natronlauge unlöslich waren.

I. 0,1031 g gaben 0,2363 g CO_2 und 0,0455 g H_2O, entsprechend 62,51 % C und 4,94 % H.

II. 0,1013 g gaben 0,2322 g CO_2 und 0,0445 g H_2O, entsprechend 62,51 % C und 4,91 % H.

III. 0,1068 g gaben 0,2466 g CO_2 und 0,0444 g H_2O, entsprechend 62,97 % C und 4,65 % H.

IV. 0,1517 g gaben 6,6 ccm N bei 22° und 747 mm, entsprechend 4,82 % N.

V. 0,1506 g gaben 6,5 ccm N bei 23° und 762 mm, entsprechend 4,86 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:				
$C_{15}H_{13}SO_3N$:	I	II	III	IV	V
C = 62,72	62,51	62,51	62,97	—	— %
H = 4,53	4,94	4,91	4,65	—	— „
N = 4,88	—	—	—	4,82	4,86 „ .

p-Cyanbenzyl-p-phenetylsulfon, $C_2H_5OC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4CN$, aus p-phenetolsulfinsaurem Natrium und p-Cyanbenzylchlorid bereitet, bildet es nach dem Reinigen aus Alkohol prismatische, bei 164° schmelzende, in Natronlauge unlösliche Nadeln.

I. 0,1100 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0509 g H_2O, entsprechend 64,12 % C und 5,17 % H.

II. 0,1040 g gaben 0,2432 g CO_2 und 0,0465 g H_2O, entsprechend 63,78 % C und 5,02 % H.

III. 0,1520 g gaben 6,4 ccm N bei 25° und 755 mm, entsprechend 4,64 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{16}H_{15}SO_3N$:	I	II	III
C = 63,79	64,12	63,78	— %
H = 4,98	5,17	5,02	— „
N = 4,68	—	—	4,64 „ .

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

39. Über die Racemisation der Tropasäure und ihrer Ester; zugleich eine Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung;

von

J. Gadamer.

I. Racemisation.

In den „Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie" zitiert A. Werner[1]) aus einer Arbeit von Lewkowitsch[2]) den Satz: „Während die Überführung der Paramandelsäure (= r-Mandelsäure) in die beiden aktiven Isomeren sich durch die Hypothese von van t'Hoff leicht erklären läßt, bietet die Erklärung der umgekehrten Erscheinung große Schwierigkeiten", und fährt dann fort: „Dies ist in der Tat der Fall, denn bei Aufrechterhaltung des Begriffes gesonderter Valenzeinheiten muß man zur Erklärung dieser Umwandlungen annehmen,

daß unter dem Einfluß der umlagernden Agenzien die einzelnen Radikale

oder die Valenzeinheiten selbst mit den an sie geketteten Radikalen ihre Plätze vertauschen."

Der Beweisführung A. Werners gegen die Möglichkeit der zweiten Annahme kann man sich ohne weiteres anschließen; nicht aber der gegen die erste Annahme, die folgendermaßen lautet:

„Bei der ersten Annahme müßten einzelne Radikale innerhalb eines gewissen Zeitteilchens nicht mehr mit dem Kohlenstoffatom verbunden sein und infolgedessen das Bestreben haben, zu den unter den Versuchsbedingungen beständigsten Molekülen zusammenzutreten. Bei der Racemisierung optisch-

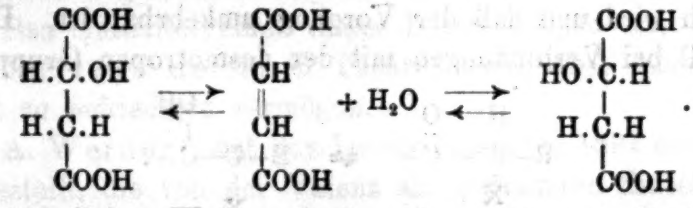
---

[1]) 2. Aufl. S. 65. [2]) Ber. 16, 2722 (1883).

aktiver Körper müßten somit bestimmte Nebenprodukte gebildet werden, welche Folgerung in dem vielfach sehr glatten Reaktionsverlauf keine Stütze findet."

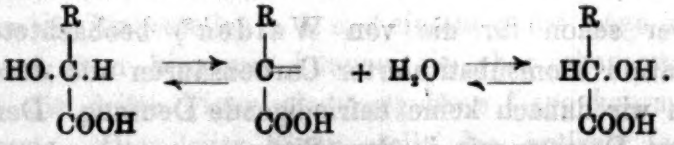
Solche Nebenprodukte sind aber neuerdings aufgefunden worden.

Dan. Jvor James und Humphrey Owen Jones[1]) zeigen, daß beim Erhitzen aus Äpfelsäure mit Wasser außer inaktiver (r-) Äpfelsäure Fumarsäure entsteht und letztere beim Erhitzen mit Wasser r-Äpfelsäure liefert. Sie nehmen daher folgenden Reaktionsverlauf an:



In ähnlicher Weise, glauben sie, geht auch die Racemisation anderer aktiver Hydroxysäuren vor sich. Inwieweit dies zutreffend sein kann, soll später erörtert werden.

J. U. Nef[2]), der eifrige Verfechter der Methylentheorie, erklärt die bei Hydroxy- und Halogensäuren[3]) beobachtete Racemisation mit der Neigung derartiger Verbindungen, in HX (wo X = OH, Cl, Br, J oder auch andere Komplexe bedeutet) und ein Methylenderivat zu dissoziieren. Je größer diese Neigung ist, bei desto niedrigerer Temperatur findet die Racemisation statt. Infolgedessen werden Bromverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur inaktiv, während Hydroxy- oder Chlorverbindungen erst beim Erhitzen eine Umlagerung erfahren:

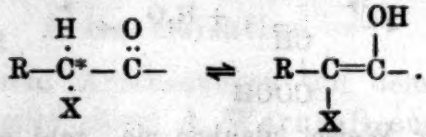


Da die Existenz solcher Methylenverbindungen nicht bewiesen ist, hat diese Erklärungsweise, welche der Forderung A. Werners, „es müßten einzelne Radikale innerhalb eines gewissen Zeitteilchens nicht mehr mit dem Kohlenstoffatom

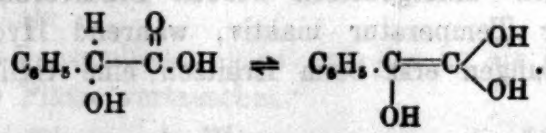
[1]) Chem. Soc. 101, 1158 (Juni 1912).
[2]) Ann. Chem. 335, 241 (1904).
[3]) Walden, Ber. 31, 1416 (1898).

verbunden sein", Rechnung trägt, keine beweiskräftige Bedeutung. Sie läßt nur erkennen, daß von den vier Komplexen am asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei abdissoziieren müssen, wenn durch Wiederanlagerung gleiche Mengen d- und l-Verbindung entstehen sollen.

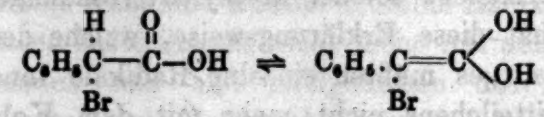
In vielen Fällen wird es sogar genügen, wenn ein Komplex am asymmetrischen Kohlenstoff austritt und an einer anderen Stelle des Moleküls eintritt, vorausgesetzt, daß dadurch das vorher asymmetrische Kohlenstoffatom infolge Eingehens einer Doppelbindung mit einem benachbarten Atom symmetrisch wird und daß der Vorgang umkehrbar ist. Dies ist der Fall bei Verbindungen mit der desmotropen Gruppe:



Bei der Rückverwandlung der Enolform in die Ketoform entstehen dann gleiche Mengen d- und l-Verbindung. Es liegt auf der Hand, daß dieselbe Umwandlungsmöglichkeit auch für die α-Hydroxysäuren vorliegt, und der Umstand, daß stets nur bei α-Hydroxysäuren die Reaktion gut realisierbar ist, wie die von Emil Fischer[1]) durchgeführte Umwandlung der Gluconsäure in Mannonsäure usw. beweist, spricht sehr zu Gunsten dieser Auffassung. Für die Mandelsäuren träfe beispielsweise folgendes Schema zu:



Aber schon für die von Walden[2]) beobachtete Autoracemisation bromsubstituierter Carbonsäuren und deren Ester erhalten wir danach keine befriedigende Deutung. Denn wenn auch eine Desmotropie in dem Sinne



denkbar wäre, so dürften Chlor- und Bromverbindungen keinen Unterschied zeigen. Da aber, wie Walden gezeigt hat, Brom-

[1]) Ber. 23, 799 (1890). [2]) Ber. 31, 1416 (1898).

verbindungen sehr leicht, Chlorverbindungen hingegen kaum merklich der Autoracemisation unterliegen, muß für diese eine andere Ursache gesucht werden, die nur in der Natur des Halogens liegen kann.

So verlockend also diese auf Desmotropie basierende Anschauung ist, besitzt sie doch nicht das Zeichen der Richtigkeit; denn eine Theorie, welche nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, während die zu deutenden Vorgänge anscheinend gleichartig sind, genügt nicht den Anforderungen, welche billigerweise gestellt werden müssen.

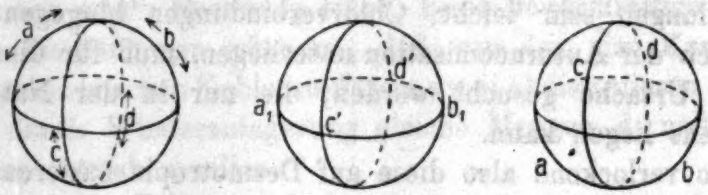
Das Gesamtergebnis dieser Betrachtungen ist, daß diese auf der van't Hoffschen Theorie beruhenden Anschauungen nicht zu befriedigen vermögen.

A. Werner[1]) hat nun bereits im Jahre 1891 eine Theorie aufgestellt, die von der Valenz als gerichteten Einzelkraft absieht. Es wird später noch näher auf sie einzugehen sein. An dieser Stelle soll ihrer nur soweit gedacht werden, als für das Verständnis des Racemisationsphänomens nötig erscheint: Die vier verschiedenen Atomkomplexe, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden sind, führen um die „Valenzorte" als Gleichgewichtslagen Pendelschwingungen unter dem Einfluß von Wärme aus; diese Annahme wird allgemein gemacht. Werner greift von den möglichen Bewegungsarten eine sehr einfache heraus, indem er zeigt, daß auch andere zu demselben Resultat führen. Nach der beifolgenden Skizze findet die Oszillation in zwei zu einander senkrechten Ebenen in der Richtung der Pfeile statt. Bei einer gewissen Temperatur, also einer gewissen Intensität der Schwingungen, werden die Bindestellen a, b, c, d einmal in die Lage a_1, b_1, c_1, d_1 kommen; von hier aus können sie aber ebensowohl in die durch die dritte Figur wiedergegebene Lage kommen, wie in die erste. Die dritte Figur stellt das optisch Isomere zur ersten dar. Sobald die Hälfte der Moleküle sich so verändert hat, tritt Gleichgewicht ein, indem ebensoviele Moleküle in die neue Form übergehen, als sich rückbilden.[2])

---

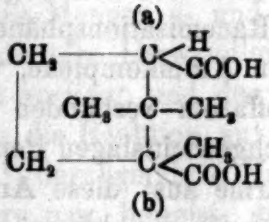
[1]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 36, 129 (1891).

[2]) Nach Ernst Bloch: Alfred Werners Theorie des Kohlenstoffatoms. Wien u. Leipzig 1903, Carl Fromme, S. 12.



Ein Modell, konstruiert von Engler, ermöglicht die objektive Demonstration des Vorgangs.[1])

Der schwache Punkt in dieser Anschauung liegt darin, daß danach jede optisch aktive Verbindung racemisierbar sein müßte. Dem widerspricht aber das Tatsachenmaterial, wie nur an einem Beispiel gezeigt werden soll. Die d-Kampfersäure enthält, wie die Formel lehrt, zwei einander sehr ähnliche asymmetrische Komplexe, die mit (a) und (b) bezeichnet sind. Der ganze Unterschied besteht darin, daß das Wasserstoffatom in (a) bei (b) durch eine Methylgruppe ersetzt ist.



Unter dem Einfluß verschiedener Reagenzien und erhöhter Temperatur wird nun, wie Ossian Aschan[2]) zeigt, stets nur eines der beiden asymmetrischen Systeme racemisiert, so daß also die Säure zu 50 % unverändert bleibt und zu 50 % in die damit diastereomere Verbindung l-Isokampfersäure übergeht. Welches der beiden Systeme hierbei der Umwandlung unterliegt, ist zunächst belanglos. Von Wichtigkeit ist nur, daß sich die beiden Systeme trotz ihrer großen Ähnlichkeit verschieden verhalten, was kaum denkbar wäre, wenn die A. Wernersche Anschauung das Wesen der Racemisation träfe. Auch wäre, um ein anderes Beispiel zu erwähnen, schwer zu verstehen, daß im Erdöl, das durch einen un-

[1]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Jena, Gustav Fischer, 1904, S. 50.

[2]) Ann. Chem. 316, 220 ff. (1901).

geheuren Zeitraum hindurch der Erdwärme und dem Drucke der darüberliegenden Erdschicht ausgesetzt war, noch optisch aktive Substanzen enthalten sind. Der Kampfersäure analoge Fälle lassen sich noch in großer Zahl feststellen. Fast alle haben das Gemeinsame, daß an dem der Racemisation unterliegenden asymmetrischen Kohlenstoff ein Wasserstoff, ein Hydroxyl, ein Halogenatom oder überhaupt ein Komplex steht, der in anorganischen Verbindungen mehr oder weniger leicht in den Ionenzustand übergeht, so daß der Gedanke naheliegt, einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Racemisierbarkeit und Ionisierbarkeit eines der am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Komplexe zu suchen. Aber noch in der Stereochemie von A. W. Stewart, deutsche Bearbeitung von K. Löffler[1]), findet man nichts, was darauf hindeutet.

Meine Studien über die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin und des l-Scopolamins in inaktives (i-)Scopolamin[2]) unter der Einwirkung von Basen haben mich nun schon seit über 10 Jahren dazu gedrängt, mir eine Vorstellung über das Wesen der Racemisation zunächst an diesen prägnanten Beispielen zu verschaffen. Die tatsächliche Beobachtung, welche ich a. a. O. bereits mitgeteilt habe, daß nämlich die aktive Tropasäure im Gegensatz zu ihren esterartigen Derivaten durch Natronlauge nicht inaktiviert wird, schien mir geeignet, Licht in das Dunkel zu bringen. Infolge anderweitiger Arbeiten war ich jedoch lange Zeit nicht in der Lage, der Frage weiter nachzugehen. Erst im Jahre 1908 regte mich eine spekulative Betrachtung von A. Emde[3]) über die Isomerie beim Ephedrin und Isoephedrin dazu an, das Problem wieder aufzunehmen. In einem kurzen Aufsatze mit obigem Titel[4]) habe ich zunächst ausgesprochen, daß jede Racemisation bewirkende Reaktion eine umkehrbare sein müsse. Zugleich habe ich mit Herrn Max Kuntze die Darstellung aktiver Tropasäureester (experimenteller Teil) in Angriff genommen und an ihnen konstatieren können, daß sie ganz so wie Hy-

[1]) Berlin, Julius Springer, 1908.
[2]) Arch. Pharm. 239, 294 (1901).
[3]) Arch. Pharm. 245, 662 (1907).
[4]) Arch. Pharm. 246, 566 (1908).

oscyamin und Scopolamin durch Natronlauge in alkoholischer Lösung racemisiert werden, während Tropasäure selbst weder durch alkoholische Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, noch durch Erhitzen mit Chinolin unter Bedingungen, die Emil Fischer zur Umlagerung von Pentaoxycapronsäuren benutzte, verändert wurde. Es muß dies zunächst Wunder nehmen, wenigstens wenn man sich der Ansicht anschließt, welche Emil Fischer über die gegenseitige Umlagerung der Pentaoxycapronsäuren geäußert hat.[1]) Danach hat der Zusatz von Chinolin oder Pyridin „hauptsächlich den Zweck, die der Umlagerung hinderliche Lactonbildung zu verhüten." Die Tropasäure ist ihrer Konstitution nach zur Bildung eines Lactons gar nicht befähigt. Sie müßte also gerade deswegen racemisierbar sein. Da dies nicht der Fall ist, ist im Gegenteil anzunehmen, daß für die Umlagerung von Pentaoxycapronsäuren und ähnlichen Verbindungen die intermediäre Bildung des Lactons notwendig, und daß nur dieses, als Ester, der Umlagerung zugänglich ist. Für diese Annahme spricht die Angabe Emil Fischers[2]), „daß schon bei der Darstellung von mannonsaurem Brucin durch Kochen des Lactons mit überschüssigem Brucin in wäßriger Lösung eine allerdings recht kleine Menge von Gluconsäure entsteht." Der Umwandlungsvorgang bei den Lactonen entspräche dann der Racemisation der Tropasäureester unter dem Einfluß von Basen. Die Gegenwart von Wasser und Basen, wie Chinolin und Pyridin, wird die Lactonbildung bei den zur Umwandlung erforderlichen hohen Temperaturen (130°—150°) nicht verhindern können; denn die Salze mit so schwachen Basen dissoziieren weitgehend, und daß Oxysäuren bei hoher Temperatur selbst in wäßrigen Lösungen zur intra- oder extramolekularen Esterbildung neigen, ist eine so bekannte Tatsache, daß dieser Hinweis keiner weiteren Ausführung bedarf. Ich bin daher auch der Ansicht, daß die Racemisation der Äpfelsäure, der Weinsäure und ganz allgemein von α-Oxysäuren beim Erhitzen mit Wasser nicht, wie Dan. Jvor James und Humphrey Owen Jones[3]) annehmen, auf der

[1]) Ber. 24, 2137 (1891). [2]) Ber. 23, 803 (1890).
[3]) Chem. Soc. 101, 1158 (Juni 1912).

Abspaltung und Wiederanlagerung von Wasser im Sinne der Seite 313 angegebenen Reaktionsgleichung beruht, sondern darauf, daß Lactide gebildet werden, die ähnlich den Tropasäureestern vielleicht durch das Alkali des Glases oder durch die Hydroxylionen des Wassers racemisiert werden. Wenn diese Anschauung richtig ist, würden α-Oxysäuren, deren sämtliche Hydroxylgruppen verestert sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydroxylionen racemisierbar sein müssen. Darauf bezügliche Versuche habe ich mit Herrn Rukop in die Wege geleitet. Daß nebenher auch bei Äpfelsäure und Weinsäure, die ja gleichzeitig den Charakter von β-Oxysäuren tragen, unter Wasserabspaltung ungesättigte Säuren entstehen können, aus denen durch Wiederanlagerung von Wasser die inaktiven Verbindungen gebildet werden würden, soll damit nicht in Abrede gestellt werden. Doch träfe diese Möglichkeit eben nur für solche α-Oxysäuren zu, die wegen ihres Besitzstandes an zwei Carboxylgruppen gleichzeitig als β-Oxysäuren reagieren können, daher also nicht für einbasische und zweiwertige α-Säuren.

Die als Ausgangspunkt meiner Betrachtungen in Frage kommende Tropasäure ist eine β-Oxysäure. Daß sie leicht zur Abspaltung von Wasser neigt, wobei sie in die ungesättigte α-Phenylacrylsäure oder Atropasäure übergeht, ist bekannt. Ihre Racemisierbarkeit ist aber darauf nicht zurückzuführen; denn erstens geht Atropasäure nicht durch Wasseraufnahme in Tropasäure über und zweitens, wäre diese Reaktion doch durchführbar, so müßte die freie Tropasäure ebenso racemisierbar sein, wie ihre Ester. Da dies nicht der Fall ist, muß nach einem anderen Grunde gesucht werden.

In einem Vortrage, den ich am 26. Juli 1910 in der naturwissenschaftlichen Sektion der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur und mit einigen Erweiterungen in der Sektion für Pharmazie der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Königsberg 1910 gehalten habe, habe ich nun als Ursache für die Racemisierbarkeit der Tropasäureester im Gegensatz zur Tropasäure selbst den Umstand angesehen, daß die Tropasäureester als Pseudosäuren aufzufassen seien. An sich neutral, nehmen sie unter dem Einfluß von Hydroxylionen den Charakter von Säuren an. Das Wasser-

stoffatom, welches mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in direkter Bindung steht, ist durch Hydroxylionen ionisierbar, wie leicht verständlich ist; denn seine Lage zwischen den beiden elektronegativen Komplexen C_6H_5 und COOR macht es aus den gleichen Gründen „sauer", welche den Wasserstoffatomen der Methylengruppe des Acetessigesters, des Malonsäureesters usw. sauren Charakter verleihen. Es ist also anzunehmen, daß unter dem Einfluß von Hydroxylionen das Anion

$$\left(\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C_6H_5.C.COOR \end{array}\right)'$$

entsteht. Findet dann wieder Assoziation des Wasserstoffions statt, also mit anderen Worten eine Synthese des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in vitro, so werden vermöge des gleichen Energieinhalts der d- und l-Verbindung gleiche Mengen der beiden Antipoden entstehen müssen. Unter dem weiteren Einfluß der Hydroxylionen werden von dem jetzt vorhandenen Gemisch, bestehend aus wenig d- und viel l-Verbindung (wenn man von der Linksverbindung ausging) prozentual gleiche Mengen dem Racemisationsprozeß unterliegen: aus l-Verbindung wird d- und l-Verbindung, aber aus der während der Reaktion entstandenen d-Verbindung wird ebenfalls d- und l-Verbindung. Die zweite Reaktion wirkt also der ersten entgegengesetzt. Ihr Einfluß ist um so größer, je mehr d-Verbindung aus der ursprünglichen Linksverbindung entstanden ist. Die Folge davon ist, daß die Racemisation mehr und mehr verlangsamt wird. Damit stimmen meine Beobachtungen über die Racemisierungsgeschwindigkeiten der beiden Alkaloide Hyoscyamin und Skopolamin[1]) auf das beste überein. Sie gestatten die ganz exakte Berechnung der Racemisierungskonstanten, welche für diesen Fall von W. Herz[2]) auf Grund der Überlegung ausgeführt wurde, daß es sich bei der Racemisierung eines optisch aktiven Stoffes um eine umkehrbare monomolekulare Reaktion handelt, bei welcher der Antipode von entgegengesetzter Drehung anfänglich noch gar

[1]) Arch. Pharm. 239, 294 (1901).

[2]) Jahresbericht d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländische Kultur 1911, S. 88; Chem. C.-Bl. 1911, II, S. 67, und Privatmitteilung.

nicht vorhanden ist, sondern erst in dem Maße entsteht, wie der andere verschwindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht also der Gleichung (a Anfangskonzentration, x umgesetzte Menge, t Zeit) $\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 x$. Da das Gleichgewicht erreicht ist, wenn beide Antipoden in gleichen Mengen vorhanden sind, so ist $K_1 : K_2 = 1$, und durch geeignete Umformung geht die erste Gleichung in $\frac{1}{t}$ log nat $\frac{a}{a-2x} =$ Konst. über. Die Größe dieser Konstanten ist von der Menge der Hydroxylionen abhängig und beträgt z. B. bei einigen vergleichbaren Versuchen: Racemisierungskonstante von Hyoscyamin bei 5° durch Natronlauge 0,87, durch Tropin 0,0003, von Skopolamin bei 2°—4° durch Natronlauge 1,70, durch Tropin 0,00025.

Das charakteristische an der Racemisierungsreaktion ist also, daß die Tropasäureester unter dem Einfluß von Hydroxylionen eine elektrolytische Dissoziation erfahren, bei der das asymmetrische Kohlenstoffatom nur noch mit drei Atomkomplexen in Verbindung steht. Die Tropasäure selbst hingegen, die an sich schon ein Elektrolyt ist, dissoziiert für sich allein oder mehr noch unter dem Einfluß von Hydroxylionen in

$$\left(\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C_6H_4.C.COO \\ | \\ H \end{array}\right)',$$

wobei, wie ersichtlich, die Asymmetrie des Moleküls nicht aufgehoben wird.

Aus dieser Tatsache habe ich den Satz abgeleitet: „Die Erscheinung der Racemisation ist auf Dissoziationsvorgänge zurückzuführen. Es entstehen bei der Dissoziation Spaltlinge, in denen das ursprünglich asymmetrische Kohlenstoffatom nur noch mit drei einwertigen Komplexen in Verbindung steht und daher symmetrisch ist. Bei Tropasäureestern und Ephedrin[1]) handelt es sich um elektrolytische Dissoziation.

[1]) Über die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin und umgekehrt bin ich jetzt anderer Ansicht, wie in einer späteren Notiz mitgeteilt ist.

Ob auch thermische Dissoziation eine Rolle spielen kann, ist zweifelhaft.“[1])

Ich habe mit dem letzten Satz die Möglichkeit einer thermischen Dissoziation nicht ganz ausschließen wollen, obwohl sie mir sehr unwahrscheinlich erschien; denn „die Tatsache, daß viele aktive Körper durch Erhitzen racemisiert werden, kann bisweilen vielleicht auch durch elektrolytische Dissoziation gedeutet werden.“ Mir schwebte dabei vor allem vor, daß Hyoscyamin durch mehrstündiges Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt quantitativ in Atropin umgewandelt wird.[2]) Ich habe daher zu entscheiden versucht, ob es sich hier um eine thermische oder um eine elektrolytische Wirkung handele. Letztere war von vornherein deswegen wahrscheinlicher, weil Hyoscyamin als Base im geschmolzenen Zustande auf sich selbst in derselben Weise einwirken konnte, wie Natronlauge auf eine alkoholische Lösung des Hyoscyamins bei niedriger Temperatur. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, hat sich einwandsfrei beweisen lassen, daß tatsächlich auch diese Racemisation als eine Folge elektrolytischer Dissoziation aufzufassen ist.

Hierdurch gewann die Annahme an Boden, daß Racemisation, insofern man darunter nur die einfache Umlagerung eines optisch aktiven Körpers in die Racemverbindung versteht, stets auf elektrolytische Dissoziation zurückzuführen sein dürfte. Damit also ein aktiver Körper racemisierbar sein kann, muß am asymmetrischen Kohlenstoffatom mindestens ein Atom oder ein Atomkomplex stehen, der als Ion aufzutreten befähigt ist. Dies ist nun, wie ich bereits Seite 317 angeführt habe, in der Tat der Fall.

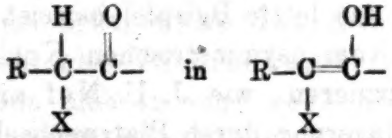
Freilich, die eingangs erwähnte Schwierigkeit, die Racemisationserscheinung zu deuten, ist damit noch nicht beseitigt, sofern man an der Lehre von der Valenz als „gerichteter Einzelkraft“ festhält. Denn dann müßte die der Dissoziation folgende Assoziation wieder zu dem Ausgangsprodukt führen, da ja nur ein Komplex abgespalten ist. Nur wenn man, wie J. U. Nef (s. S. 313) oder James und Jones (s. S. 313) eine

[1]) Vgl. Chem. Ztg. meine kurze Mitteilung mit dem Titel: Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung.

[2]) E. Schmidt, Ber. 21, 1829 (1888).

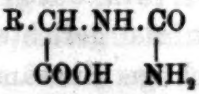
Dissoziation in einen olefinischen Körper und Wasser oder etwas anderes — diese Art der Dissoziation kann wohl nur als thermische aufgefaßt werden — annimmt, ist die Racemisation ohne weiteres verständlich.

Wie ich aber im vorstehenden ausgeführt habe, hat diese Auffassung wenig für sich, um so weniger, als sie nicht allgemein anwendbar ist. Daß die J. U. Nefsche Methylentheorie unzutreffend ist, hat unter anderen Emil Fischer[1]) überzeugend dargetan. Es bliebe dann nur noch für manche Fälle die Seite 314 erwähnte, auf Desmotropie beruhende Racemisationsmöglichkeit übrig, die aber auch nur in manchen Fällen denkbar ist. Im übrigen dürfte es sich hierbei auch um elektrolytische Dissoziation handeln; denn die Umwandlung des Systems

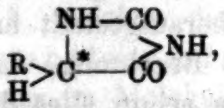


und umgekehrt beruht doch nur auf der Ionisationsfähigkeit des Wasserstoffs.[2])

Um nur noch ein bestätigendes Beispiel aus der neueren Literatur anzuführen, sei erwähnt, daß nach H. O. Dakin[3]) Uramidosäuren vom Typus



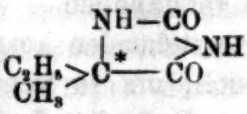
nicht durch Hydroxylionen racemisiert werden. Durch Wasserstoffionen entstehen daraus Hydantoine vom Typus



die mit großer Leichtigkeit unter dem Einfluß von Hydroxylionen inaktiviert werden. Diese beiden Körperklassen stehen zueinander in demselben Verhältnis wie Tropasäure und Tropasäureester. Nur die an sich indifferenten Verbindungen vom Pseudosäuren-Charakter sind racemisierbar, die Elektrolytcharakter tragenden Säuren hingegen nicht. Ersetzt man

[1]) Ber. 40, 496 (1907).
[2]) H. Goldschmidt, Ber. 28, 257.
[3]) Am. Chem. Journ. 44, 48; Ch. C.-Bl. 1910, II, S. 553.

nun in den Hydantoinen das ionisierbare Wasserstoffatom am asymmetrischen Kohlenstoffatom durch nicht ionisierbares Alkyl, so daß beispielsweise die Verbindung



entsteht, so sind diese Hydantoine durch Hydroxylionen nicht und wahrscheinlich überhaupt nicht mehr racemisierbar. Ob das ähnlich gebaute Isovalin von Felix Ehrlich[1]), wie Ehrlich annimmt, racemisierbar ist, wird im Einverständnis mit ihm durch mich einer Nachprüfung unterzogen.

Es muß also am asymmetrischen Kohlenstoffatom ein ionisierbarer Komplex enthalten sein; aber einer genügt auch, wie gerade das letzte Beispiel beweist. Hingegen ist es nicht nötig, daß vom asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei Komplexe abdissoziieren, wie J. U. Nef annimmt, die dann bei der Wiederanlagerung durch Platzwechsel die Racemisation bewirken würden.

Daraus geht nun mit großer Notwendigkeit hervor, daß man die Valenz als gerichtete Einzelkraft nicht mehr gelten lassen darf. Die großen Erfolge auf stereochemischem Gebiete, welche durch die 1874 durch van t'Hoff begründete Lehre von der Valenz als gerichteter Einzelkraft gezeitigt wurden, hatten so gewichtige Einwände gegen die neue Lehre wie die von Ad. Claus[2]) ungehört verhallen lassen.

Nachdem sich die Unzulänglichkeit der van t'Hoffschen Theorie unzweifelhaft herausgestellt hat, verdient der zitierte Aufsatz ganz besondere Beachtung, da die darin entwickelten Anschauungen im Kern schon alles das erhalten, was die in neuester Zeit mehr und mehr an Boden gewinnende Lehre von der Teilbarkeit der Valenz, die sich an die Namen J. Thiele[3]) mit seinen Vorläufern Armstrong[4]) und

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 8, 457 (1908).
[2]) Ber. 14, 432 (1881).
[3]) Ann. Chem. 306, 87 (1899); 308, 333 (1899).
[4]) Residualaffinitäten, Journ. Chem. Soc. 51, 264 (1887).

J. Thomson[1]), Anschütz[2]), H. Kauffmann[3]), J. Stark[4]) und vor allem Werner knüpft.

Ad. Claus schreibt in dem zitierten Aufsatz: Ich bin schon seit Jahren von der Annahme, nach der die Valenzen mehrwertiger Atome als derartige, a priori getrennt in den Atomen vorhandene Einzelkräfte betrachtet werden, abgekommen. Ich kann mir nicht denken, daß z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch je drei getrennte Anziehungseinheiten, die von verschiedenen Angriffspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen, verbunden sind! vielmehr kann ich mir auch für ein sogenanntes mehrwertiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als ein a priori zusammengehöriges, einheitliches Ganze, das erst, wenn das Atom mit anderen Atomen in chemische Verbindung tritt, je nach dem Wert des letzteren sich in eine verschiedene (aber begrenzte) Anzahl von Teilen und je nach der Natur derselben in gleiche oder verschieden große Teile spalten kann.

An anderer Stelle: Gerade die Annahme von diesem Wechsel für die Größe der Funktionsteile, in welche sich die chemische Energie eines mehrwertigen Elementaratoms . . . zerlegen kann, scheint mir für die Auffassung der chemischen Verbindungen von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein; denn durch sie wird klar zum Ausdruck gebracht, daß auch in komplizierter zusammengesetzten Molekülen der Einfluß, welchen die Gegenwart der einzelnen Elementarbestandteile auf die Funktionen aller anderen, auch entfernter im Molekül stehender Atome ausübt, nicht nur sekundärer Natur ist, sondern sich direkt bis auf die einzelnen Bildungsverhältnisse selbst geltend macht. (Vgl. die oben zitierte Arbeit von Anschütz).

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 369 (1887).

[2]) Ann. Chem. 346, 378 (1906).

[3]) Die Valenzlehre, Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke 1911.

[4]) Eine kurze Schilderung der J. Starkschen Theorie s. F. Henrich, Theorie der organischen Chemie, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1912.

1891, also 10 Jahre später, griff A. Werner[1]) die in dem ersten Satz enthaltenden Gedanken auf. In seinen Schlußbetrachtungen über Affinität und Valenz (S. 81) führt er aus: „Bezüglich der Affinität machen wir folgende einfache Annahme. Die Affinität ist eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende, anziehende Kraft. Aus dieser Auffassung der Affinität folgt notwendig, daß gesonderte Valenzeinheiten nicht bestehen. Die Valenz bedeutet ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, in welchem sich die Atome miteinander verbinden. Sie ist nicht von einem Atom allein, sondern von der Natur sämtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen, abhängig. Der bei gegenseitiger Bindung zweier Atome abgesättigte Affinitätsbetrag verteilt sich dann auf einen bestimmten kreisförmigen Abschnitt der Kugeloberfläche der Atome (Bindefläche) und wird mit der Natur dieser Atome in weiten Grenzen wechseln. Dadurch ergibt sich für die wechselnden Valenzverhältnisse der Elementaratome ein zweckentsprechendes Bild, und die von ihren Größenverhältnissen abhängige Anordnung der Bindeflächen führt ohne Hilfshypothese zur räumlichen Ausgestaltung der Moleküle, usw."

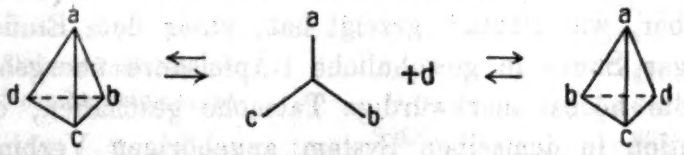
In ähnlicher, nur wenig abweichender Weise habe ich in meinen zitierten Vorträgen ausgeführt: „Wenn ich vorhin sagte, daß bei der Abspaltung eines Komplexes vom asymmetrischen Kohlenstoffatome sofort Symmetrie einträte, so meinte ich damit folgendes. Die Richtung der Valenzen ist im Gegensatz zur gewöhnlichen Anschauung nicht von vornherein festgelegt. Man muß vielmehr mit Alfred Werner annehmen, daß sich die Valenzkräfte auf die Oberfläche des Atoms gleichmäßig verteilen (wie Elektrizität auf dem Konduktor) und daß erst beim Herantreten eines oder mehrerer Atome eine Orientierung stattfindet (wie bei der Entladung eines Konduktors). Beim Kohlenstoff werden sich entsprechend seiner Vierwertigkeit bei Antritt von vier einwertigen Kom-

---

[1]) Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich 36, 169 (1891). Vgl. auch A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1909, S. 63 ff.

plexen diese vier Valenzen nach den Ecken eines (regelmäßigen, wenn die Komplexe gleich sind, unregelmäßigen, wenn sie z. T. verschieden sind, unsymmetrischen, wenn sie alle vier verschieden sind) Tetraeders, Kohlenstoff im Schwerpunkt, anordnen, da sich die antretenden Komplexe so symmetrisch wie möglich werden stellen wollen." (Damit wollte ich sagen, daß die vier antretenden Atomkomplexe auch auf einander eine Anziehung ausüben und daß gerade dadurch die Tetraederstellung geschaffen wird; denn wäre das nicht der Fall, so könnten sich die vier antretenden Komplexe auch mit dem Kohlenstoff in eine Ebene anordnen).

„Wird nun (vom asymmetrischen Kohlenstoffatom) ein Komplex abgespalten, so verteilt sich die freiwerdende Affinität auf die Gesamtoberfläche, die drei am Kohlenstoff haften bleibenden Komplexe werden sich symmetrisch, nunmehr in einer Ebene (mit dem Kohlenstoff) anordnen, und wenn nun (der alte oder) ein neuer Komplex X (X = Elektron, Element oder Radikal) die disponible Affinität bindet, hat er die Wahl oberhalb oder unterhalb der Ebene des Papiers anzutreten. Beides ist gleich leicht, daher erhalten wir einen Racemkörper:"



Die Erscheinung der Racemisation fand durch diese Vorstellung eine einfache Deutung. Aber drei Tatsachenreihen sprachen dagegen oder heischten doch nach einer, in meiner Racemisationstheorie nicht vorgesehenen Erklärung, nämlich

1. daß bei Ersatz eines Komplexes am asymmetrischen Kohlenstoffatom durch einen anderen Komplex nicht stets Racemisation eintritt, sondern optisch aktive Verbindungen entstehen und

2. daß in vielen Fällen Racemisation bei Reaktionen zu verzeichnen ist, die scheinbar die unmittelbar mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome gar nicht berühren und endlich

3. daß in manchen Fällen der Substitution nicht nur keine Racemisation eintritt, sondern das Reaktionsprodukt

aktiv ist und sogar der antipodischen Konfiguration angehört.

Diese letztere, von Walden zuerst beobachtete Tatsache ist von Emil Fischer[1]) als Waldensche Umkehrung bezeichnet worden.

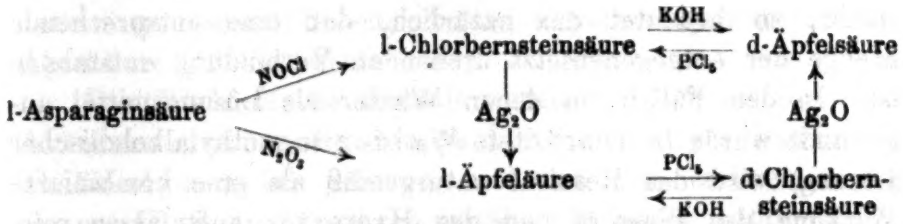
Während für die unter 1. und 2. fallenden Fälle eine einleuchtende Erklärung zunächst überhaupt nicht gefunden werden konnte, habe ich für die Waldensche Umkehrung einige Erklärungsversuche gegeben, die im nächsten Kapitel an gegebener Stelle mitgeteilt werden sollen. Dieses soll die Waldensche Umkehrung behandeln. Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten ermöglichen, wie wir sehen werden, auch eine Lösung der unter 1. und 2. fallenden Erscheinungen.

II. Waldensche Umkehrung.

Im Jahre 1893 machte Walden[2]) die Mitteilung, daß es ihm gelungen sei, die gewöhnliche l-Äpfelsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in eine rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure überzuführen. Tilden und Marshall[3]) hingegen erhielten aus Asparagin und Asparaginsäure und Nitrosylchlorid eine linksdrehende Chlorbernsteinsäure. Da Asparagin aber, wie Piria[4]) gezeigt hat, unter dem Einfluß von salpetriger Säure in gewöhnliche l-Äpfelsäure übergeht, war damit die höchst merkwürdige Tatsache geschaffen, daß bei Substitution in demselben System angehörigen Verbindungen je nach den Arbeitsbedingungen die antipodischen Substitutionskörper entstehen können. Walden hat etwa gleichzeitig dieselbe Beobachtung gemacht, und es ist sein Verdienst, die Bedeutung dieser Tatsache erkannt und durch planmäßige Arbeit zu ihrer Erklärung wichtiges Material geschaffen zu haben. Das Ergebnis seiner ersten drei Arbeiten[5]) „Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden" läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

---

[1]) Ber. 39, 2895 (1906).
[2]) Ber. 26, 214 (1893).
[3]) Journ. Chem. Soc. 1895, S. 494.
[4]) Ann. Chem. 68, 349 (1848).
[5]) Ber. 29, 133 (1896); 30, 2795 u. 3146 (1897).



Neben der antipodischen Umwandlung war das auffallendste in diesem Reaktionskreise, daß Silberoxyd und Kalihydrat, die man als chemisch gleichwirkend anzusehen gewöhnt war, in bezug auf das polarimetrische Verhalten der resultierenden Oxysäure gerade entgegengesetzt wirkten.

Im Anschluß daran hat Walden[1]) systematisch untersucht, wie sich andere Hydroxyde verhalten, und das Ergebnis in nachstehender Tabelle niedergelegt, in der das spezifische Drehungsvermögen der entstandenen Äpfelsäure in alkalischer Urannitratlösung, also als komplexe Uranylverbindung, angegeben ist; für eine d- oder l-Äpfelsäure beträgt unter diesen Verhältnissen $[\alpha]_D = \pm 460^0$. Wenn, wie es bei der Mehrzahl der Fall ist, das Drehungsvermögen diesen Wert nicht er-

	Ausgangsmaterial	Hydroxyd	$[\alpha]_D$ der entstandenen Äpfelsäure
I.	l-Chlorbernsteinsäure	Ag_2O	— 460° (ca.)
	l-Brombernsteinsäure	H_2O	— 212°
	„	TlOH	— 203°
	„	HgO	— 172°
	„	Hg_2O	— 130°
	„	PdO	— 125°
II.	l-Brombernsteinsäure	Tl_2O_3	± 0
III.	l-Chlorbernsteinsäure	RbOH	+ 440°
	„	KOH	+ 425°
	„	NH_4OH	+ 460° (ca.)
	„	CuO	+ 330°
	l-Brombernsteinsäure	$Cd(OH)_2$	+ 301°
	l-Chlorbernsteinsäure	$Ba(OH)_2$	+ 170°
	l-Chlor-(Brom)bernsteins.	$Pb(OH)_2$	+ 170°
	l-Chlorbernsteinsäure	NaOH	+ 150°
	„	$Sn(OH)_2$	+ 133°
	„	Li(OH)	+ 100°

[1]) Ber. 32, 1833 (1899).

reicht, so bedeutet das natürlich, daß eine entsprechende Menge der entgegengesetzt drehenden Verbindung entstanden ist. In den Fällen, in denen Wasser als Lösungsmittel angewandt wurde (z. T. arbeitete Walden in methylalkoholischer Lösung) wird das Resultat naturgemäß als eine kombinierte Wirkung des Wassers und des Hydroxyds aufzufassen sein. Da Wasser zu $[\alpha]_D = -212^0$ führt und außer Silberoxyd alle anderen Hydroxyde Äpfelsäuren liefern, deren Drehungsvermögen dem der d-Äpfelsäure sich nähert, wird man, abweichend von P. Walden, zunächst nur dem Silberoxyd eine besondere Rolle zuschreiben dürfen. Es müssen jedoch außerdem noch die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ausbeuten an Äpfelsäure in Rechnung gezogen werden.

Wenn z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf 10 g l-Brombernsteinsäure nach längerem Stehen und mehrstündigem Erwärmen die ursprüngliche Linksdrehung auf 0° herabgeht, darauf zur Trockne eingedampft wird, wobei 3 g Fumarsäure, 3 g unveränderte l-Brombernsteinsäure und nur 2 g Äpfelsäure von $[\alpha]_D = -212^0$ erhalten werden, während durch Einwirkung von Thalliumhydroxydul auf 10 g l-Brombernsteinsäure (zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur, zwei Stunden lang bei 60°—80°) 7 g unreiner Säure von $[\alpha]_D = -203^0$ entstehen, so ist ganz offenkundig, daß hier eine Wirkung des Thalliumhydroxyduls vorliegt. Dieses stellt sich also dem Silberoxyd an die Seite. Hingegen ist zur Hydroxylierung mit Wasser und Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Palladiumoxydulhydrat 10—20stündiges Erhitzen notwendig gewesen, um verhältnismäßig geringe Ausbeuten, die etwa denen beim Erhitzen mit Wasser allein entsprechen, zu erhalten. Hier kann also die Linksdrehung nur auf Wasserwirkung zurückzuführen sein, und da sie geringer ist, als bei Anwendung von Wasser allein, so müssen die genannten Oxyde und Hydroxyde notwendig die Bildung von d-Äpfelsäure bewirken. Vielleicht verdient auch Beachtung, daß beim Erhitzen von l-Brombernsteinsäure mit Wasser Fumarsäure entsteht, aus der, wie James und Jones[1]) erst

[1]) Chem. Soc. 101, 1158 (Juni 1912).

neuerdings gezeigt haben, durch Wasseranlagerung inaktive Äpfelsäure gebildet wird.

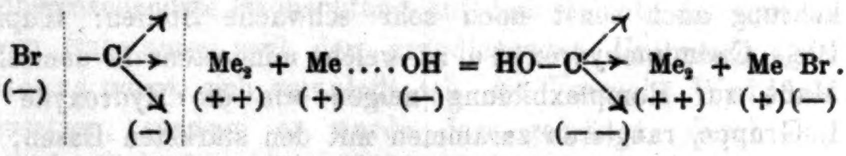
Die Waldensche Tabelle verdient daher insofern eine Abänderung, als in die Gruppe I nur Silberoxyd, Wasser und Thalliumhydroxydul gehören, während alle anderen in die Gruppe II eingereiht werden müssen. In dieser müßten wieder gesondert werden die Hydroxyde, welche in wäßriger, und die, welche in methylalkoholischer Lösung zur Reaktion gebracht wurden. Auch erscheint es kaum zulässig, daß die mit Brombernsteinsäure erhaltenen Resultate den mit Chlorbernsteinsäure erzielten gleich bewertet werden. Der Grund wird ohne weiteres ersichtlich werden, wenn ich meine Anschauungen über die Waldensche Umkehrung entwickeln werde.

In der Diskussion seiner Resultate führt Walden zunächst aus, daß weder das Atomvolumen, welches aus sterischen Gründen eine verschiedenartige Wirkung hätte hervorbringen können, noch die Stellung im periodischen System „eine Charakterisierung der Basen für die beiden Gruppen erlaubt“. Der Unterschied kann daher nur in dem Mechanismus der Reaktion liegen. Walden stellt zwei Fälle auf:

1. Die Einführung des Hydroxyls anstatt Chlor und Brom ist eine Ionenreaktion und stellt einen direkten Austausch dar, oder

2. sie ist die Folge von vorausgegangenen Additionsverbindungen, durch deren nachträglichen Zerfall — indirekt — ein Übergang von der Halogenverbindung zum Hydroxykörper ermöglicht wird.

Die Ionenreaktion stellt sich Walden, gestützt auf die Tatsache, daß das Halogen in halogensubstituierten Säuren zur Ionisation neigt, nach Gleichung I vor:



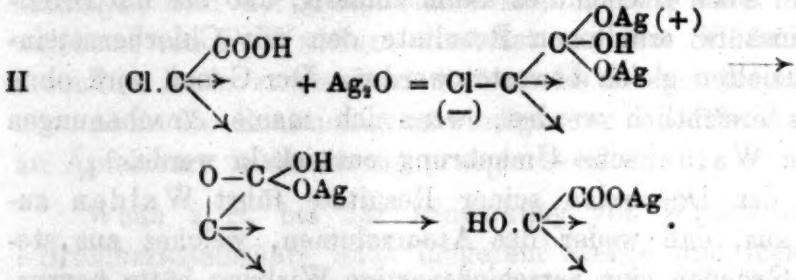
Dabei sind noch zwei Möglichkeiten vorhanden:

a) MeBr ist in der Reaktionsflüssigkeit löslich; es bleiben also großenteils die Ionen Me und Br erhalten und
(+) (—)

b) MeBr ist unlöslich und scheidet sich aus. Es wird also

nicht wie bei a) ein homogener Gleichgewichtszustand eintreten; die Reaktionen werden also schneller und vollständiger verlaufen müssen. In der Tat reagieren die Alkalihydroxyde in methylalkoholischer Lösung viel glatter als in wäßriger Lösung.

Für Hydroxylierung mit intermediärer Bildung von Additionsverbindungen gibt Walden verschiedene Schemata an, von denen nur eins hier wiedergegeben werden soll:



Da Silber- und Quecksilberoxyd zu „abnormen" Reaktionen neigen, nimmt Walden an, daß Silberoxyd und die Hydroxyde der ersten Gruppe überhaupt wahrscheinlich im Sinne dieser oder einer ähnlichen Additionsreaktion wirken und daß hierbei eine Umkehrung in den Antipoden stattfände. I wäre also das Schema für normale, II für anomale Substitution, wobei als normal diejenige Art von Substitution aufgefaßt wird, bei der die Konfiguration unverändert bleibt, wenn auch die Drehungsrichtung möglicherweise in die entgegengesetzte Seite umschlägt.

Ganz abgesehen davon, daß eine Reaktion nach Gleichung II sehr unwahrscheinlich ist und aus ihr auch durchaus nicht zu ersehen ist, warum dabei ein Konfigurationswechsel eintreten sollte, hat dieser Erklärungsversuch der Waldenschen Umkehrung auch sonst noch sehr schwache Stellen: Kupfer-, Blei-, Cadmiumhydroxyd u. a., welche mindestens in demselben Maße zur Komplexbildung neigen wie die Hydroxyde der I. Gruppe, rangieren zusammen mit den stärksten Basen, den Alkalihydroxyden, in der III. Gruppe, während Thalliumhydroxydul, das nach seinen basischen Eigenschaften zu den Alkalihydroxyden gehört, gerade in der I. Gruppe seinen Platz finden mußte. Walden wird dadurch zu dem resignierenden Schlußsatz gedrängt, daß die Versuche zur Ermittelung cha-

rakteristischer Unterscheidungsmerkmale für die zwei optisch diametral reagierenden Basengrößen I und III fehlgeschlagen sind. In einer weiteren Mitteilung[1]) erklärt Walden auf Grund einer Art Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß in dem auf Seite 329 wiedergegebenen Reaktionskreis der Chlorbernsteinsäuren und Äpfelsäuren Silberoxyd (und natürlich die übrigen Hydroxyde der Gruppe I) allein eine anomale Substitution hervorrufe, alle anderen Reagenzien aber normal wirkten. Es müßte dann die linksdrehende Chlorbernsteinsäure wegen ihrer genetischen Beziehungen zur d-Äpfelsäure trotz ihrer Linksdrehung d-Chlorbernsteinsäure benannt werden.

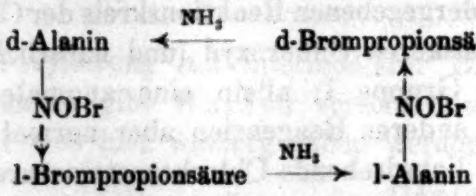
Das Seite 329 wiedergegebene Schema enthält noch eine andere Waldensche Umkehrung: l-Asparaginsäure gibt auf dem Umwege über die linksdrehende Chlorbernsteinsäure (NOCl) mit Kalilauge d-Äpfelsäure, bei der Einwirkung von salpetriger Säure aber l-Äpfelsäure. Da Kalilauge normal wirken soll, wäre damit entschieden, daß Nitrosylchlorid umkehrend, also anomal, salpetrige Säure aber normal substituiere. Irgend welche Sicherheit aber ist nicht da, daß es wirklich so ist; es könnte ebenso gut auch umgekehrt sein. Man begreift daher ohne weiteres, von welcher Bedeutung die Waldenschen Beobachtungen für die ganze organische Chemie sein mußten. Viele Konstitutionsbestimmungen, welche auf Substitution beruhen und als sicher gelten, würden damit wieder zweifelhaft, und eins der wirksamsten Werkzeuge des Organikers würde fast wertlos werden, wenn es nicht gelänge, dem Geheimnis der Waldenschen Umkehrung den Schleier zu nehmen.

Es ist daher kein Zufall, daß Emil Fischer[2]) fast zehn Jahre nach dieser Entdeckung Waldens, die Emil Fischer die überraschendste Beobachtung auf dem Gebiete der optisch aktiven Substanzen seit den grundlegenden Untersuchungen Pasteurs nennt, sich veranlaßt sah, die Versuche Waldens fortzusetzen; sondern er wurde dazu gedrängt „durch das praktische Bedürfnis, aktive Halogenfettsäuren für den Aufbau der Polypeptide zu benutzen, und durch den Wunsch, eine sichere experimentelle Grundlage für ein einheitliches sterisches

[1]) Ber. 32, 1855 (1899). [2]) Ber. 40, 489 (1907).

System der natürlichen aktiven, aliphatischen Verbindungen zu schaffen."

Schon 1905 hatte Emil Fischer[1]) mit O. Warburg dem Kreisprozeß Waldens einen neuen hinzufügen können:



Diesem reihten sich analoge Beobachtungen beim Leucin[2]) und Phenylalanin[3]) an. Da nach den Untersuchungen Waldens Nitrosylbromid anomal wirkt, konnte daraus geschlossen werden, daß Ammoniak normal substituiert.

Nunmehr aber machte Emil Fischer (a. a. O.) Beobachtungen, die etwas prinzipiell Neues enthielten und geeignet schienen, das an sich schon schwer zu deutende Waldensche Phänomen noch mehr zu verschleiern. Während nach obigem Schema d-Alanin mit Nitrosylbromid l-Brompropionsäure lieferte, gab d-Alaninester mit demselben Reagens d-Brompropionsäureester; dasselbe Resultat fand er beim l-Leucinester und beim l-Asparaginsäureäthylester; l-Brompropionsäure wurde durch Silberoxyd in d-Milchsäure, l-Brompropionylglycin aber in l-Milchsäure übergeführt. Ein und dasselbe Reagens kann also je nach den Verhältnissen normal oder anomal substituieren.

Emil Fischer zieht daraus für die Waldensche Umkehrung folgende Schlüsse:

1. „Sie ist beschränkt auf die Wechselwirkung zwischen Halogennitrosyl und der Amingruppe oder zwischen Halogenfettsäuren und Silberoxyd (bzw. den analog wirkenden Basen).

2. Sie ist bedingt durch die Anwesenheit des Carboxyls.

Ob die α-Stellung des letzteren auch wesentlich ist, wie ich vermute, müssen weitere Beobachtungen entscheiden."[4])

---

[1]) Ann. Chem. **340**, 171 (1905).

[2]) Ber. **39**, 2895 (1906).

[3]) Ann. Chem. **357**, 1 (1907).

[4]) Der mit Scheibler (Ber. **42**, 1219 [1909]) angestellte Versuch, nach dem bei der Reaktion l-β-Oxybuttersäure $\xrightarrow{PCl_5}$ β-Chlorbuttersäure

Über den wahrscheinlichen Mechanismus der Waldenschen Umkehrung macht Emil Fischer nur einige allgemeine Andeutungen. Er ist „mit Walden der Ansicht, daß die Annahme von Additionsprodukten dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse am besten entspricht, denn es bricht sich immer mehr die Überzeugung Bahn, daß allgemein, auch bei den gewöhnlichen Substitutionsvorgängen, vorübergehende Additionen stattfinden, wie es schon Kekulé u. a. für wahrscheinlich erklärt haben.“ Solche Zwischenprodukte glaubt Emil Fischer nun tatsächlich beobachtet zu haben, z. B. beim Asparaginsäureester, „der mit Brom die Verbindung $C_8H_{15}O_4NHBr.Br_2$ liefert.“ Ich bin aber mit Biilmann[1]) der Ansicht, daß diese „Perbromide“ nichts mit dem Reaktionsmechanismus zu tun haben, zumal Emil Fischer auch bei Abwesenheit von freim Brom (a. a. O. S. 496) die Waldensche Umkehrung durch Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure bewirken konnte.

In meinem im I. Kapitel dieser Abhandlung zitierten Vortrage (1910) über Racemisation habe ich mich aus den S. 327 angegebenen Gründen auch mit der Waldenschen Umkehrung beschäftigen müssen und habe zwei Möglichkeiten erwogen.[2])

Für die Entstehung aktiver Körper bei der Substitution kann man folgende Annahmen machen: a) Die Einstellung der drei am Kohlenstoffatom haften bleibenden Komplexe in die Ebene erfolgt nicht momentan;[3]) vielmehr schwingen sie im Momente der Abtrennung des vierten Komplexes infolge des Beharrungsvermögens über die Ebene hinaus. Tritt jetzt der Substituent ein, so wird er die Stelle einnehmen, welche der des Vorgängers entgegengesetzt ist. Dies wäre der Fall der Waldenschen Umkehrung. Schwingen aber die drei Atomkomplexe wieder zurück über die Ebene hinaus, ehe der neue Substituent eintritt, oder tritt der Substituent so rasch ein,

---

(rechtsdrehend) $\xrightarrow{Ag_2O + H_2O}$ l-β-Oxybuttersäure eine Umkehrung nicht beobachtet werden konnte, ist, wie wir noch sehen werden, nicht entscheidend.

[1]) Ann. Chem. 388, 341.

[2]) Vgl. Chem. Ztg. 1327 (1912).

[3]) Vgl. S. 327 dieser Abhandlung.

daß die drei Komplexe aus ihrer ursprünglichen Stellung nicht bis in die Ebene, geschweige denn darüber hinaus, schwingen können, so handelt es sich um normale Substitution. b) Die Loslösung des zu ersetzenden Atomes oder Komplexes findet nicht momentan statt, sondern zunächst tritt nur eine Entfernung unter dem Einfluß eines sich ihm nähernden Ions ein, bis allmählich die Entfernung so groß wird, daß das zu ersetzende Atom der Wirkungssphäre der Valenzkraft entzogen wird. Während dieses Abrückens würden die drei anderen Komplexe, um das Gleichgewicht zu wahren, nachrücken und dadurch auf der entgegengesetzten Seite des asymmetrischen Kohlenstoffatoms Platz für den neuen Substituenten schaffen (Waldensche Umkehrung).[1])

Die unter a) wiedergegebene Anschauung habe ich inzwischen fallen lassen, da sie zwar die Möglichkeit normaler und anomaler Substitution und natürlich auch dabei auftretender Racemisation zu veranschaulichen vermag, aber keinerlei Anhaltspunkte gibt, in welchen Fällen normale Substitution und in welchen Waldensche Umkehrung zu erwarten sein wird. Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit, die ich dafür heranziehen wollte, kann diesem Mangel nicht abhelfen.

Die zweite unter b) angeführte Vorstellung wird besser den an eine Theorie zu stellenden Forderung gerecht, da sie die Fälle voraussieht, in denen eine Umkehrung eintreten muß. Sie läßt aber im Stiche, wenn man nach einer Erklärung für die normale Substitution sucht. Eine solche muß aber noch gefunden werden, da die normale Substitution zunächst gemäß Satz 1. auf Seite 327 der von mir aufgestellten Racemisationstheorie widerspricht.

Eine wichtige Folgerung erlauben aber beide Theorien, nämlich daß es sich bei der Waldenschen Umkehrung nicht um eine Umlagerung handeln kann, sondern um einen gewöhn-

[1]) Eine ähnliche, aber nicht ganz so weit gehende Erklärung hat Rud. Wegscheider an etwas versteckter Stelle in den Monatsheften für Chemie (28, 79 [1907]) gegeben, die daher mir ebenso wie anderen, das Problem der Waldenschen Umkehrung behandelnden Autoren unbekannt geblieben ist (Emil Fischer, Ann. Chem. 386, 375 [1911]).

lichen Substitutionsvorgang, der berufen erscheint, einen Einblick in den Substitionsmechanismus zu verschaffen.

Zu ähnlichen Schlüssen kommt Emil Fischer in seiner Abhandlung „Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang“,[1]) in der er treffend ausführt: „Die Waldensche Umkehrung scheint mir ein allgemeiner Vorgang zu sein, der mit dem Wesen des Substitutionsvorgangs aufs engste verknüpft ist. Ich glaube also, daß bei jeder Substitution am Kohlenstoffatom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden zu treten braucht, sondern ebenso gut eine andere Stellung einnehmen kann. Verfolgen läßt sich das natürlich nur beim asymmetrischen Kohlenstoffatom. Mit anderen Worten: Ich bin der Meinung, daß die Waldensche Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann wie ihr Gegenteil.“

Emil Fischer behandelt dementsprechend die Waldensche Umkehrung im Rahmen der Substitutionslehre, wie es, auch nach meinen Hypothesen, durchaus gerechtfertigt ist, und zwar nimmt er, wie bereits in seinem ersten diesen Gegenstand behandelnden Aufsatze, mit Kekulé an, daß bei Substitutionsvorgängen zunächst Additionsverbindungen entstehen. „Bei dem Zerfall findet nun eine neue sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom statt. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten.[2]) Der neue Substituent tritt entweder an die gleiche Stelle, die die abgelöste Gruppe einnahm, oder an eine andere Stelle. Im zweiten Falle haben wir beim asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Waldensche Umkehrung. Beide Fälle können auch gleichzeitig eintreten. Das bedeutet Racemisation, und diese kann wiederum partiell oder vollständig sein.“ ... „Allerdings darf man nicht vergessen, daß die Racemisierung auch sekundär durch den Einfluß der verwendeten Agenzien herbeigeführt werden kann“ ... „und wohl das merkwürdigste Beispiel dafür habe ich bei der Synthese des optisch aktiven α-Trimethylaminopropionsäureesters aus d-α-Brompropionsäureester und Trimethylamin beobachtet;

[1]) Ann. Chem. 381, 123 (1911).

[2]) Ebenso ist es bei meiner unter a) S. 335 skizzierten Hypothese.

denn dieses Produkt wird schon in kalter alkoholischer Lösung durch das überschüssige Trimethylamin im Laufe mehrerer Stunden fast vollständig racemisiert."[1])

Zur bequemen Veranschaulichung des Substitutionsvorgangs hat Emil Fischer ein besonderes „Bürstenmodell" konstruiert, auf das hier nur hingewiesen werden soll. In dem von ihm benutzten Beispiele (α-Brompropionsäure und Ammoniak) nimmt Emil Fischer „der Einfacheit halber an, daß die Additionsverbindung aus 1 Mol. α-brompropionsaurem Ammoniak und 1 Mol. Ammoniak besteht", und sagt am Schlusse des betreffenden Passus: „Ich hebe übrigens hervor, daß die Anheftung des NH_3 an den Kohlenstoff keine notwendige Bedingung der ganzen Betrachtung ist, sondern nur der Einfachheit halber angenommen wird." Dieser Satz kann leicht mißverstanden werden. Ich selbst hatte beim Lesen den Ton auf Anheftung gelegt und fühlte mich daher in meiner kurzen Mitteilung in der Chemiker-Zeitung[2]) zu dem Schlußsatz berechtigt: „Soweit es sich um Additionsreaktionen handelt, verdient hervorgehoben zu werden, daß ein prinzipieller

---

[1]) Diese Tatsache ist eine treffliche Stütze für meine S. 319 u. ff. entwickelte Racemisationstheorie. Im Gegensatz zu obigem Körper wird nämlich der Alaninester unter den gleichen Bedingungen durch Trimethylamin kaum merklich racemisiert (Ber. 40, 5000 [1907]). Der Grund ist in einer wesentlichen Verschiedenheit der Hydroxylionen-Konzentration zu suchen. Bei beiden Reaktionen stellen sich nämlich die Gleichgewichte gemäß folgenden Gleichungen ein:

I $CH_3CH[N(CH_3)_3Br]COOC_2H_5 + N(CH_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons$
$CH_3CH[N(CH_3)_3OH]COOC_2H_5 + N(CH_3)_3HBr$
$\Updownarrow$
$(CH_3CH[N(CH_3)_3]COOC_2H_5)^{\cdot} + OH'.$

II $CH_3CH[NH_2Br]COOC_2H_5 + N(CH_3)_3 \rightleftharpoons$
$CH_3CH[NH_2]COOC_2H_5 + N(CH_3)_3HBr.$

Bei Reaktion I genügt ein sehr geringer Wassergehalt des Alkohols, um eine recht erhebliche Hydroxylionen-Konzentration zu bewirken, während sie bei II so gering ist, daß ihre Wirkung „kaum merklich" ist. Die Geschwindigkeit der Racemisation wird dabei nur analog der Racemisation von Hyoscyamin durch alkoholische Aminbasenlösung sein (vgl. Will und Bredig, Ber. 21, 2777 [1888], Tafel II). Zu einer anderen Erklärung, die aber die Beständigkeit des Alaninesters nicht erwarten läßt, kommt Biilmann (Ann. Chem. 388, 344 [1912]).

[2]) Chem.-Ztg. 36, 1327 (1912).

Unterschied zwischen der von mir vertretenen Anschauung und der anderer Autoren, welche mit Additionsvorgängen arbeiten, besteht. Während die letzteren am „Zentralatom" die Addition annehmen, sind nach meiner Auffassung andere Atome dafür heranzuziehen ...." Herr Emil Fischer hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß der Ton auf Kohlenstoff zu legen ist. Die Anheftung kann also auch an einem anderen Atom als dem zentralen Kohlenstoffatom stattfinden. An meinen Folgerungen ändert dies allerdings nichts. Vielmehr bleibt bestehen, daß die Theorie Emil Fischers nicht das Kriterium der Richtigkeit besitzt, nämlich voraussehen zu lassen, wann bei Substitutionsreaktionen eine normale Substitution und wann eine Waldensche Umkehrung zu erwarten sein wird. Zu einem ähnlichen Urteil ist Einar Biilmann[1]) in einer Abhandlung gelangt, die uns noch beschäftigen wird. Letzterer geht sogar so weit zu sagen:

„Es fehlt eine Ursache für die von E. Fischer gedachte Wanderung, und eine solche darf deshalb auch nicht als Ursache der Waldenschen Umkehrung gedacht werden."

Aus diesem Grunde zieht Biilmann die etwa gleichzeitig entstandene A. Wernersche Theorie vor, da sie eine Ursache für die verschiedenartige Substitution erkennen läßt. A. Werner[2]) überträgt die an umfangreichem experimentellen Material gewonnene Vorstellung über den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von stereoisomeren Kobaltiaken[3]), die sich in folgenden Sätzen spiegelt[4]), auf die organischen Verbindungen:

1. „Das Zentrumatom (bei organischen Verbindungen das Kohlenstoffatom, welches eventuell asymmetrisch ist und dessen maximale Koordinationszahl 4 ist) der komplexen Radikale übt auf außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppen eine anziehende Wirkung aus, welche diese in die erste Sphäre einzubeziehen strebt.

---

[1]) Ann. Chem. 388, 330 (1912).
[2]) Ann. Chem. 386, 65 (1911) u. Ber. 44, 873 (1911).
[3]) Das. 386, 54—65 (1911),
[4]) Nach Henrich, Theorien der organ. Chemie, Braunschweig 1912, S. 128.

2. Die Größe dieser Anziehung ist von der Natur der Gruppen abhängig.

3. Da sich die anziehende Kraft des Zentrumatoms auf außenstehende Gruppen nach einer bestimmten Raumrichtung betätigen wird, so muß dadurch der Platz in der ersten Sphäre bestimmt werden, den die eintretende Gruppe besetzen wird.

4. Der Eintritt einer neuen Gruppe in die erste Sphäre einer koordinativ gesättigten Verbindung kann nur erfolgen, wenn irgend eine andere Gruppe aus dieser Sphäre austritt. Naturgemäß wird diejenige Gruppe hinausgeschoben, die am schwächsten gebunden ist, und zwar unabhängig von der Stellung, die sie in Bezug auf die eintretende Gruppe einnimmt."

Da Werner weiter konstatieren konnte, daß dem Substitutionsvorgang die Bildung z. T. recht beständiger Additionsverbindungen vorausgeht, zerfällt die Substitutionsreaktion in drei Phasen:

1. „Bildung von Additionsverbindungen, die eine Lockerung der später austretenden Gruppe vermitteln.

2. Anziehung von außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Gruppen durch das Zentrumatom und Eintritt dieser Gruppen in die erste Sphäre.

3. Austritt einer in der ersten Sphäre koordinativ geketteten Gruppe."

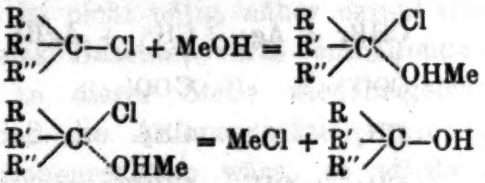
Also z. B.:

$$R_3COH + HCl = [R_3C(OH_2)]Cl.$$
$$[R_3C(OH_2)]Cl = R_3CCl + OH_2.$$

„Es muß deshalb auch", so sagt Werner, „für die organischen Substitutionsreaktionen der Satz gelten, daß der Ort des eintretenden Substituenten unabhängig ist von dem Ort, den die substituierte Gruppe innehatte, dagegen abhängig von der maximalen Wirkungsrichtung der vom Zentralatom (bei organischen Verbindungen vom zentralen Kohlenstoffatom) ausgeübten anziehenden Kraft."

Die Bedeutung dieser Auffassung für die Deutung der Waldenschen Umkehrung ist offenkundig. Sie läßt die Waldensche Umkehrung als eine normale Erscheinung voraussehen; hingegen läßt sie, wie auch Werner sagt, zunächst noch im Stich, wenn sie voraussagen sollte, in welchem Falle

der räumliche Stellungswechsel erfolgen wird (a. a. O. S. 69). Gegen die auf ähnlicher Grundlage beruhende Auffassung von P. Pfeiffer[1]) nach dem Schema:



wendet Werner ein, daß die grundlegende Annahme, der Kohlenstoff sei in Molekülen CR_4 koordinativ ungesättigt, unhaltbar sei. Für den vorliegenden Zweck ist dies belanglos, da auch ohnedies die Pfeiffersche Formulierung deswegen unzureichend ist, weil sie wiederum nicht voraussehen läßt, ob bei einer bestimmten Reaktion eine Konfigurationsänderung eintreten wird oder nicht.

Einen Versuch in dieser Richtung hat Einar Biilmann[2]) in seiner Kritik der Fischerschen Theorie gemacht, indem er ausführt:

„Wenn zwei Körper aufeinander einwirken und dabei z. B. das Brom der α-Brompropionsäure durch Hydroxyl ersetzt wird, dann müssen wir, um den Reaktionsmechanismus überblicken zu können, zuerst erwägen, ob das betreffende Reagens primär auf das Brom einwirkt oder nicht. Ist es der Fall, dann wird es auch am wahrscheinlichsten sein, daß bei der Substitution eine wirkliche Stellvertretung eintritt; ist es aber nicht der Fall, dann ist neben der Stellvertretung auch eine Umkehrung denkbar.“ Von der Additionstheorie sieht Biilmann ab. Indem er sich auf Senters[3]) Untersuchungen stützt, nach denen Lösungen, in welchen die halogensubstituierten Säuren stark elektrolytisch dissoziiert sind, rascher Halogen abspalten, als solche, die nur wenig von dem betreffenden Säureion enthalten, erklärt er die Einwirkung von Silberoxyd als eine Kationenreaktion und normal — im Gegensatz zu Walden und Emil Fischer — und die von Alkalihydroxyd als eine Anionenreaktion, die mit Um-

[1]) Ann. Chem. 383, 123 (1911).

[2]) Ann. Chem. 388, 330 (1912).

[3]) Journ. chem. soc. 91, 460 (1907); 95, 1827 (1909); 97, 346 (1910); 99, 95 (1911); Zeitschr. phys. Chem. 70, 511 (1910).

kehrung der Konfiguration verbunden wäre. Er formuliert für die erste Art:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COO' \end{array} + Ag^{\cdot} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH^{\cdot} \\ | \\ COO' \end{array} + AgBr,$$

$$\text{II}\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH^{\cdot} \\ | \\ COO' \end{array} + OH' - \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH, \\ | \\ COO' \end{array}$$

und nimmt daher hier wirkliche Stellvertretung an. Daß es sich um eine Kationenreaktion handelt, dafür liefert eine unlängst erschienene Arbeit von Georg Senter[1]) einen bündigen Beweis. Dieser konnte zeigen, daß bromessigsaures Natrium in 2 n/1-Lösung erheblich schneller Halogenion abspaltet, als freie Säure entsteht; mit anderen Worten: Reaktion II verläuft sehr viel langsamer als Reaktion I. Zur Absättigung des nach I intermediär entstehenden „Zwitterions", das als solches wohl kaum denkbar ist, wird daher das Amin der getrennten oder hydroxylierten Essigsäure unter Lactonsäurebildung herangezogen; das Lacton verfällt dann allmählich der Hydrolyse. Senter stellt folgendes Reaktionsschema auf.

$$\text{I}\qquad CH_2Br.COONa + H_2O = CH_2OH.COOH + NaBr.$$

$$\text{II}\qquad \left\{\begin{array}{l} CH_2BrCOONa + CH_2BrCOONa = \\ CH_2(O.CO.CH_2Br)COONa + NaBr. \\ CH_2(O.CO.CH_2Br)COONa + H_2O = \\ CH_2OH.COOH + CH_2BrCOONa. \end{array}\right.$$

$$\text{III}\qquad CH_2(O.CO.CH_2Br).COONa + H_2O = CH_2(O.CO.CH_2.OH)COOH + NaBr.$$

Damit sind aber, wie ich oben angedeutet habe, die zur Geltung kommenden Reaktionen noch nicht erschöpft, da nach II auch die entstandene Hydroxysäure sich an der Lactonbildung beteiligen würde.

Starke Basen, wie die Alkalihydroxyde, sollen nach Biilmann, da eine direkte Einwirkung auf das Halogen ausgeschlossen scheint, eine Anionenreaktion auslösen und dabei Umkehrung bewirken. Dieser Schluß scheint mir nicht zwingend

[1]) Ber. 45, 2318 (1912).

zu sein. Voraussehen läßt sich nur, daß die starken Basen die intermediäre Lactonbildung verhindern werden. Hingegen ist nicht ersichtlich, warum eine Umkehrung eintreten sollte.

Doch es ist nicht nötig, näher darauf einzugehen oder die sonstigen vieles Beachtenswerte enthaltenden Betrachtungen Biilmanns an dieser Stelle wiederzugeben. Denn selbst zugegeben, daß die Anionenreaktion prinzipiell verschieden von der Kationenreaktion wäre, so würde sich doch nach Biilmanns Methode weder die normale, noch die anomale Substitution erklären lassen; denn es würde in jedem Falle vorübergehend das asymmetrische Kohlenstoffatom nur mit drei Komplexen verbunden sein, und damit würde, wie ich im I. Kapitel ausgeführt habe, unweigerlich vollständige Racemisation verbunden sein müssen. Auch die Biilmannschen Betrachtungen sind daher zur Deutung des Substitutionsvorgangs ungeeignet.

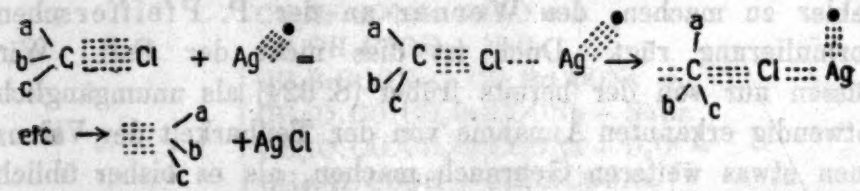
Eine solche ist nur möglich auf der Grundlage daß das asymmetrische Kohlenstoffatom in keinem Augenblicke des Substitutionsvorganges mit weniger als vier Komplexen verbunden ist. Dieser Satz scheint der Forderung A. Werners, daß die maximale Koordinationszahl des Kohlenstoffs 4 sei, zu widersprechen und denselben Fehler zu machen, den Werner an der P. Pfeifferschen Formulierung rügt. Doch ist dies nicht der Fall. Wir müssen nur von der bereits früher (S. 324) als unumgänglich notwendig erkannten Annahme von der Teilbarkeit der Valenz einen etwas weiteren Gebrauch machen, als es bisher üblich und nötig war. Unter Berücksichtigung der von Werner auf breiter experimenteller Basis ermittelten maximalen Koordinationszahl kommen wir dann zunächst zu dem Schluß, daß nicht das koordinativ gesättigte Zentralatom[1]) die anziehende oder addierende Wirkung ausübt, sondern ein anderes

[1]) Bei der in den Ann. Chem. 386, 63 wiedergegebenen Formulierung Werners widerspricht sich Werner etwas. Die maximale Koordinationszahl des Kobalts ist 6. Das Zentralatom kann daher nicht, wenn es sechswertig koordinativ gesättigt ist, noch auf einen siebenten Komplex einwirken. Es wird nötig sein, das Schema in der Weise abzuändern, wie es oben für die Substitution von Kohlenstoff entwickelt werden wird.

Atom (oder Komplex), das nicht in demselben Maße gesättigt ist. Trefflich geeignet, die daraus entstehenden Folgerungen verständlich zu machen, ist die von Hugo Kauffmann in seiner Valenzlehre[1]) angewandte Teilung der Valenzen in Valenzlinien (willkürlich in je fünf). Wie ich bereits in der kurzen Abhandlung in der Chemiker-Zeitung[2]) mitgeteilt habe, lassen sich für Anionen- und Kationenreaktionen folgende Formulierungen ableiten.

I. Kationenreaktionen.

Die Vorstellung, welche ich mir von Kationenreaktionen mache, schließt sich eng an meine frühere Hypothese (S. 336) an, wonach bei der Chlorbernsteinsäure (um an dem klassischen Beispiele der Waldenschen Umkehrung zu exemplifizieren) unter dem Einfluß eines sich nähernden Kations das Chloratom nicht auf einmal losgelöst, sondern zunächst nur von dem Kohlenstoffatom fortgezogen wird, wodurch dann an der gegenüberliegenden Seite des Kohlenstoffatoms infolge des Nachrückens der drei haftenbleibenden Komplexe Platz für den Antritt von Hydroxyl geschaffen wird. Wendet man auf diese Anschauung die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz an, so kommt man zu folgender Formulierung:



Allmählich wird also eine ganze Valenz disponibel; aber sie wird nicht frei — denn dann wäre Racemisation die Folge —, sondern in dem Maße, wie sie in Valenzlinien verfügbar wird, wird sie von dem Hydroxylion des Wassers oder nach Senter z. T. von dem Anion der Säure gebunden.

Obiges Bild entspricht also noch nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen, genügt aber, um zu zeigen, daß bei diesem Reaktionsverlauf Umkehrung der Konfiguration einer eten muß. Ich komme also zu dem entgegengesetzten Schluß

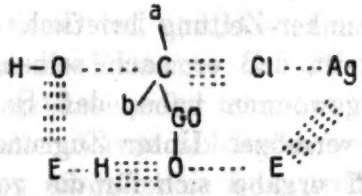
---

[1]) Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, S. 344 ff. (1911).

[2]) A. a. O.

wie Biilmann. Um von dem gesamten Reaktionsverlauf eine Vorstellung zu verschaffen, soll wenigstens für die erste Phase eine ausführliche Skizze gegeben werden. In dieser bedeutet E Elektron und soll die Ionisation andeuten, ohne der Valenzhypothese von J. Stark Rechnung zu tragen; c ist in

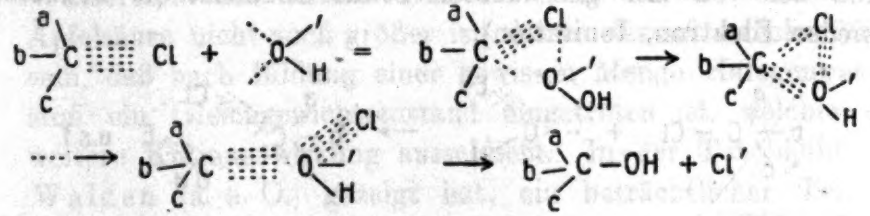
aufgelöst:



Die treibende Kraft in diesem Ringprozeß ist das Silber-Kation, während das Anion erst sekundär zur Mitwirkung herangezogen wird.[1]) Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn es sich um

II. Anionenwirkung

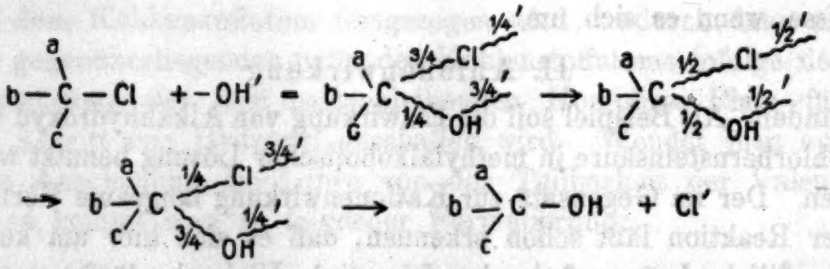
handelt. Als Beispiel soll die Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Chlorbernsteinsäure in methylalkoholischer Lösung benutzt werden. Der im Gegensatz zur Kationenwirkung langsame Verlauf der Reaktion läßt schon erkennen, daß es sich hier um keine eigentliche Ionenreaktion handeln wird. Vielmehr dürfte es sich primär um allmählichen Übergang der Zweiwertigkeit des Hydroxylsauerstoffes in Vierwertigkeit handeln und um Anlagerung der Halogenfettsäure an diese beiden Wertigkeiten, in ähnlicher Weise wie sich Halogenalkyl an Ammoniak anlagert, wobei der Stickstoff aus seiner Dreiwertigkeit in Fünfwertigkeit übergeht. Mit anderen Worten, es entsteht zunächst eine Oxoniumverbindung:



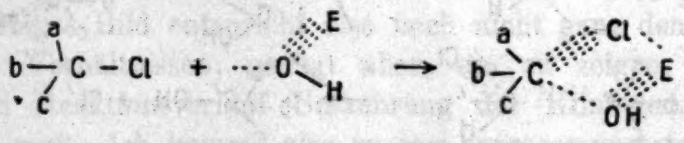
[1]) In meinen 1910 gehaltenen Vorträgen habe ich das dahin ausgedrückt, daß die Halogenverbindungen als Pseudohalogenide aufzufassen

Darauf verbindet sich Cl mit der elektrischen Ladung des Hydroxylions unter Zerfall der Oxoniumverbindung, wie durch die letzte Phase des Reaktionsschemas wiedergegeben ist. Es ist einleuchtend, daß OH die Stelle einnehmen muß, die vorher Cl inne hatte, da das Sauerstoffatom Valenzlinie für Valenzlinie der die Bindung zwischen C und Cl vermittelnden Valenz für sich in Anspruch genommen hat.

Herr Kurt Gebhardt hat sich auf meine kurze Mitteilung in der Chemiker-Zeitung brieflich an mich gewandt, indem er mir mitteilt, daß er nach seinen Untersuchungen[1]) die Überzeugung gewonnen habe, daß Sauerstoff nur zweiwertig aufzutreten vermöge. Unter Zugrundelegung von zweiwertigem Sauerstoff ergäbe sich für die von mir formulierte Reaktion der Chlorbernsteinsäure mit Hydroxylionen eine seines Erachtens logischere und weniger sprunghafte Reaktionsfolge:



Ohne in eine Diskussion darüber eintreten zu wollen, ob der Sauerstoff in den Oxoniumverbindungen nicht doch vierwertig angenommen werden darf oder muß, will ich nur hervorheben, daß das Ergebnis jedenfalls das gleiche ist wie bei meiner Formulierung. Auch prinzipiell ist der Unterschied nicht so groß, wie es zunächst den Anschein erregen könnte, wie sofort ersichtlich wird, wenn man die Schreibweise etwas abändert und der von mir gebrauchten etwas annähert (*E* bedeutet wieder Elektron, Ionisation):



---

seien, die durch Kationen in ähnlicher Weise echte Halogenide würden, wie Pseudosäuren durch Hydroxylionen zu echten Säuren.

[1]) Dies. Journ. 84, 561 [1911].

Ich ziehe zunächst meine Formulierung vor, weil sie wegen der völligen Analogie gleichzeitig auch für die Einwirkung von Ammoniak Geltung hat und beweist, daß auch NH_3 bei der Einwirkung auf Halogenfettsäure in der Regel keinen Konfigurationswechsel bewirken wird. Für die schrittweise Anlagerung der reagierenden Komplexe, die das wesentlich Neue in meiner Theorie gegenüber denen anderer Autoren ist, habe ich bereits früher den Ausdruck „progressive Addition" vorgeschlagen. Die unter I und II wiedergegebenen Reaktionsverläufe bedeuten die Extreme. In der Regel werden aber beide Reaktionen nebeneinander hergehen und das Endergebnis wird einzig und allein davon abhängen, welche der beiden Reaktionen vorwalten wird; ist es I, so tritt Umkehrung ein, ist es II, so bleibt der Konfigurationswechsel aus; daneben aber entstehen mehr oder weniger reichlich Racemkörper. Betrachten wir nun daraufhin die S. 329 wiedergegebene Tabelle Waldens: Bei Silberoxyd liegt fast einheitliche Kationenreaktion vor. Bei Thalliumhydroxydul haben wir eine kombinierte Wirkung, wie auch nach den chemischen Eigenschaften des TlOH zu erwarten ist. In seinen basischen Eigenschaften gleicht es den Alkalihydroxyden, in seiner Chlorverbindung dem Silber. Man könnte daher zunächst erwarten, daß Inaktivität der entstehenden Äpfelsäure die Folge sein müßte. Das würde nur dann zutreffen können, wenn beide Reaktionen gleich schnell verliefen. Wir haben aber gesehen, daß I der Reaktion II darin überlegen ist. Die erhebliche Linksdrehung ist daher nur natürlich.

Ähnliches gilt für das Wasser; es kommt hierbei aber noch hinzu, daß die Wasserstoffionenkonzentration die der Hydroxylionen vielmals übertrifft, da ja die Halogenfettsäure Wasserstoffionen liefert. Daß die Aktivität der entstandenen Äpfelsäure nicht noch größer ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß nach Bildung einer gewissen Menge Halogenwasserstoff ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, welcher eine weitere Kationenwirkung ausschließt. In der Tat bleibt, wie Walden (a. a. O.) gezeigt hat, ein beträchtlicher Teil der Halogenfettsäure unverändert.

Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Palladiumoxydul dürften hauptsächlich dadurch wirken, daß sie den bei Wasser

allein eintretenden Gleichgewichtszustand durch Bindung des Halogenions (wenig dissoziiert) stören und die Wassersoffionenkonzentration verringern. Von einer Hydroxylionenwirkung durch Zerfall in Metall- und Hydroxylionen ist aber bei ihnen noch keine Rede; diese spielt eine größere Rolle erst bei den unter II und III aufgeführten Hydroxyden.

Auch hier ist verschiedenes auffällig und unerklärlich, wenn man nicht die näheren Reaktionsbedingungen ins Auge faßt. Aus der Gruppe der Alkalihydroxyde fallen scheinbar NaOH und LiOH heraus; jedoch nur scheinbar, denn Lithiumhydroxyd mußte wegen seiner Unlöslichkeit in Methylalkohol in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht werden, so daß eine erhebliche Kationenwirkung erwartet werden konnte, wie sie auch die anderen Alkalihydroxyde in wäßriger Lösung aufweisen. Der Wert für Natriumhydroxyd ist nur deswegen so niedrig, weil die d-Äpfelsäure stark mit l-Chlorbernsteinsäure verunreinigt war (a. a. O. S. 1834).

Kupfer- und Cadmiumhydroxyd, die schwächere Basen als Barium- und Bleihydroxyd sind, sollten eine geringere Anionenwirkung haben als die letzteren. Der Tabelle nach ist es aber umgekehrt. Der Grund für diese Unregelmäßigkeit ist aber leicht einzusehen. Ihre Halogenverbindungen ähneln im Dissoziationsgrade den Quecksilberverbindungen, die Hydroxyde reagieren also in dieser Hinsicht mit Quecksilberoxyd, indem sie die Halogenionen wegfangen. Ferner neutralisieren sie völlig die Wasserstoffionen und sind noch basisch genug, um die Hydroxylionenwirkung des Wassers zu unterstützen. Auf diese Weise lassen sich alle Unstimmigkeiten leicht beseitigen, bis auf eine, nämlich daß Thalliumsesquioxyd inaktive Äpfelsäure liefert. Es ist schwer einzusehen, wie es möglich sein soll, daß sich die Anionen- und Kationenreaktion jemals völlig paralysieren könnten. Wenn also ein Beobachtungsfehler Waldens nicht vorliegt, wird man nach einer Ursache für diese Anomalie suchen müssen; zu dem Zwecke sind bereits Versuche in die Wege geleitet.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird auch verständlich, warum Walden bei seinen Superpositionsversuchen (a. a. O. 1843) zu unerwarteten Resultaten gekommen ist: Walden hat die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit

nicht in Rechnung gezogen. Interessant ist einer dieser Versuche, der die gleichzeitige Einwirkung von Silberoxyd und Ammoniak betrifft. Walden erhielt dabei d-Äpfelsäure; er sagt, daß dies zu erwarten gewesen, da das Ammoniak im starken Überschuß zur Anwendung gekommen sei. Dem ist nicht ohne weiteres beizupflichten, da Walden in wäßriger Lösung gearbeitet hat und die Kationenwirkung die der Anionen an Geschwindigkeit weit übertrifft. Das Resultat ist vielmehr aus einem anderen Grunde das erwartete. Silber lag gar nicht als Silberion vor, sondern als komplexe Silberammoniakverbindung, so daß also normalerweise die Anionenreaktion überwiegen mußte.

Scheinbare Ausnahmen.

Damit könnte dieser Abschnitt der Waldenschen Umkehrung verlassen werden, wenn nicht scheinbar eine große Anzahl von Ausnahmen bestünde, in dem Sinne, daß Basen, für welche nach vorstehendem die Kationenwirkung überwiegt, bisweilen keine Waldensche Umkehrung bewirken und umgekehrt. Es wird also notwendig sein, den Ursachen für das abweichende Verhalten nachzugehen. Wenn meine Theorie richtig ist, dürfen die Ursachen nicht in dem Charakter der Basen liegen, sondern in den besondern Eigenschaften der Halogensubstitutionsprodukte.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Silberionen auf die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodukte der Alkane mit verschiedener Geschwindigkeit, vom Chlor zum Brom und von diesem zum Jod steigend, unter Bildung von Halogensilber einwirken. Da die betreffenden Halogenionen aber alle mit der gleichen Geschwindigkeit auf Silberionen reagieren, bleibt nur der Schluß zulässig, daß die Halogene in den Kohlenstoffverbindungen mit steigendem Atomgewicht wachsende Neigung zur Ionenbildung besitzen. Andererseits zeigt sich, daß ein und dasselbe Halogen in verschiedenen organischen Bindungen eine verschieden große Ionisierungstendenz aufweist. Eine Erklärung für diese Erscheinungen kann an der Hand der formalen Valenzlehre, nach der sich Valenz gegen Valenz vollständig absättigt, nicht gefunden werden. Die Substitutionsfähigkeit müßte dann in jedem Falle gleich groß sein, da ja

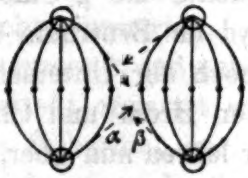
in jedem Falle die gleiche Kraft — Bindung von Valenz gegen Valenz — überwunden werden müßte. Die bis zum äußersten getriebene Konsequenz wäre, daß streng genommen eine Substitution überhaupt nicht möglich sein dürfte, da bei vollständiger Sättigung des Halogenatoms eine Angriffsstelle für das Reagens (hier das Silberion) nicht vorhanden wäre. Wir werden also wieder, wie schon an früherer Stelle, dazu gedrängt, einen Rest freier Affinität an den mit Kohlenstoff verbundenen Halogenatomen anzunehmen. Daß dieser Rest bei den verschiedenen Halogenen ein verschieden großer sein kann, leuchtet ohne weiteres ein; für ein und dasselbe Halogen ist es aber nur dann möglich, wenn das damit verbundene Kohlenstoffatom wegen der Natur der anderen mit ihm verbundenen Komplexe bald einen größeren, bald einen kleineren Teil seiner Affinität für das Halogen zur Verfügung hat. Ist dieser Betrag kleiner, als er der Wertigkeit des Halogens entspricht, so wird das Halogen seinerseits einen Teil seiner Affinität übrig behalten, mit dem es auf andere Atome entweder desselben Moleküls oder eines anders gearteten Moleküls, z. B. auch auf ein Ion eine anziehende Kraft wird ausüben können.

Aus diesen einfachen Überlegungen erfahren wir also die Ursachen für das variable Verhalten der Halogene in organischen Verbindungen. Eine anschauliche Vorstellung vermag man sich mit Hilfe der von Hugo Kauffmann[1]) eingeführten Bilder zu machen. Von seinem Vorschlage, die Valenzen in Valenzlinien zu zerlegen, haben wir schon Gebrauch gemacht, jedoch in einer Form, die eine Verschiedenheit bei den einzelnen Halogenen nicht erwarten läßt; denn wir haben diese Linien, um zunächst kein neues Moment in die Vorstellung hineinzubringen, das zum Verständnis nicht unbedingt notwendig war, parallel verlaufen lassen. Ein paralleler Verlauf kann aber nicht den Tatsachen entsprechen, wenn wir der Vorstellung A. Werners folgen, nach der die Affinität vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Punkten der kugelförmig gedachten Atomoberfläche strahlt. Es kann dann nur ein einziger Strahl geradlinig seine Wirkung auf das zweite Atom ausüben; alle übrigen werden bogenförmig verlaufen müssen, wo-

[1]) Die Valenzlehre, Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1911.

bei stets eine Valenzlinie (oder vielleicht besser Affinitätsstrahl) des einen Atoms auf einer Valenzlinie des anderen Atoms enden muß. Wir haben also das Schema:

Je weiter ein Strahl von der Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte abweicht, desto eher wird er in den Anziehungsbereich eines anderen Systems geraten; legt man z. B. an die äußeren Strahlen vom Zentrum der Atome die Tangenten



(punktiert), in deren Sinne doch die Valenzlinien vom Zentrum ausstrahlen, so erkennen wir unschwer, wie beispielsweise Strahl α auf Strahl β bindend einwirken wird. Dem äußersten Strahle wird dann der nächste folgen usf. Wir haben also hier das Bild der progressiven Addition, die demnach kaum noch verschieden von der Addition Kekulés ist, die endlich zur Bildung zweier neuer Moleküle führt.

Für die Halogene muß man nun annehmen, daß die Valenzlinien des Chlors am wenigsten „streuen“ (Kauffmann), mehr die des Broms und am meisten die des Jods.

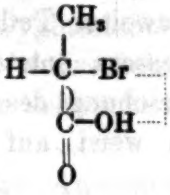
Um die verschiedene Reaktionsfähigkeit eines und desselben Halogens in verschiedenen Verbindungen deuten zu können, haben wir die Annahme gemacht, daß das damit verbundene Kohlenstoffatom je nach den anderen damit verbundenen Komplexen einen verschieden großen Affinitätsbetrag für das Halogen zur Verfügung hat. Dieser Betrag wird eine erhebliche Verminderung erfahren, wenn das fragliche Kohlenstoffatom mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen in direkter Verbindung steht, die mit anderen Elementen durch sogenannte doppelte Bindung verknüpft sind. Sowohl nach J. Thiele wie nach A. Werner bleibt dann eine Restvalenz, die natürlich nicht untätig bleibt, sondern nach dem benachbarten (in unserem Beispiel nach dem das Halogen führenden)

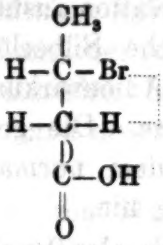
Kohlenstoffatom seine bindende Kraft ausübt (in den folgenden Formeln durch eine bogenförmige Bindung wiedergegeben). Infolgedessen bleiben an diesem nicht mehr volle drei Valenzen für die drei anderen Komplexe übrig; ihre Bindung wird also schwächer, d. h. sie werden reaktionsfähiger. Wir werden daher erwarten können, daß α-Halogenfettsäuren mit Silberionen rascher reagieren werden als β-Halogenfettsäuren. Daß dies nun tatsächlich der Fall ist, beweisen die Angaben Emil Fischers. Während α-Brompropionsäure[1]) durch Silberkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nach $1^1/_2$ Stunden hydroxyliert war, brauchte die β-Chlorbuttersäure[2]) bei Anwendung von Silberoxyd im Brutraum dazu drei Tage. Allerdings kommt ja hier noch der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Chlor hinzu. Die nachstehenden Formelbilder lehren nun aber, daß bei den α-Säuren der für Halogen verfügbare Affinitätsbetrag ziemlich gering sein wird, so daß also von der Affinität des Broms ein erheblicher Teil nicht durch Kohlenstoff abgesättigt sein kann. Dieser bleibt aber nicht frei, sondern übt seine Wirkung auf räumlich nahestehende Atome elektrisch entgegengesetzten Charakters aus, und zwar hauptsächlich auf das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe. Mit anderen Worten: Brom „splittert", wie Kauffmann diese Erscheinung nennt, Valenzlinien nach dem Wasserstoff und natürlich umgekehrt. Die Splitterung hat nun, wie Kauffmann in seiner Valenzlinie ausführt, die Folge, daß das betreffende Element ionisierbar wird, und zwar um so leichter in den Ionenzustand überzugehen vermag, je stärker diese Splitterung ist.

Bei den β-Säuren hingegen ist der Wasserstoff des α-ständigen Kohlenstoffatoms gelockert und splittert seinerseits nach dem β-ständigen Brom, so daß sogar eine Loslösung von Bromwasserstoff unter Bildung von Crotonsäure eintreten kann. Wir haben also für die beiden Säuren die nachstehenden Formeln, die zwar eine graduelle Verschiedenartigkeit der Bromlockerung möglich erscheinen lassen, aber keine prinzipielle, wie es der Fall sein müßte, wenn Emil Fischers Ansicht

[1]) Ber. 40, 503 [1907].
[2]) Ber. 42, 1227 (1909].

zu Recht bestände, daß das Silberion bei der α-Säure Waldensche Umkehrung bewirke, nicht aber bei der β-Säure.





Die Lösung des Widerspruches, der darin liegt, finden wir, wenn wir die Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen und die großen Unterschiede richtig bewerten. Bei der β-Säure ist die Reaktion so sehr viel langsamer, daß neben der Kationenwirkung eine Anionenwirkung direkt erwartet werden muß.

Trotzdem hat das Silberion, wie es meine Theorie verlangt, durch Kationwirkung auch eine Umkehrung hervorgebracht; dasselbe gilt, wenn auch in geringerem Umfange, vom Wasserstoffion. Denn während $[\alpha]_D$ des reinen l-β-oxybuttersauren Natriums $-24{,}23^0$ beträgt, zeigte das aus l-β-Chlorbuttersäure (rechtsdrehend) + Wasser gewonnene Salz $[\alpha]_D = -15{,}5^0$ (umgerechnet) und das mit Silberoxyd dargestellte nach erfolgter Umrechnung $[\alpha]_D$ = ca. -7^0. Die umkehrende Kationenwirkung ist also ganz unverkennbar.

Emil Fischer[1]) hat aber auch gefunden, daß l-Brompropionylglyzerin bei der Behandlung mit Silbercarbonat ohne Waldensche Umkehrung l-Milchsäure gibt, und so einen weiteren Kreisprozeß geschaffen:

l-Brompropionsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ d-Milchsäure

$\downarrow$

l-Brompropionylglycin $\xrightarrow[\text{und Hydrolyse}]{Ag_2O}$ l-Milchsäure.

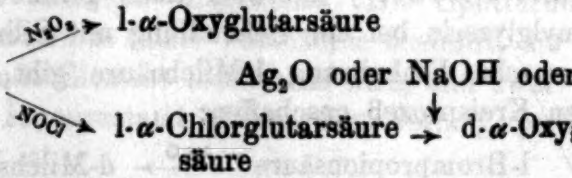
E. Fischer hat daraus geschlossen, daß die Waldensche Umkehrung an die Existenz einer Carboxylgruppe gebunden wäre, aber schon Biilmann[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß es sich bei dieser langsam verlaufenden Hydroxylierung gar nicht um eine Silberionwirkung handeln dürfte, sondern um Hydrolyse. Ich glaube, daß das verwandte Silbercarbonat einem doppelten Zwecke gedient hat. Ein Teil wurde zur

[1]) Ber. 40, 506 [1907]. [2]) Ann. Chem. 388, 339 [1912].

Bildung einer komplexen Silberverbindung des Glycins verbraucht und hat als solches wahrscheinlich ebenso wenig eine Wirkung als Kation ausüben können, wie bei Walden (a. a. O.) ammoniakalische Silberlösung; ein zweiter Teil neutralisierte die bei der Anionwirkung des Wassers entstehende Bromwasserstoffsäure. Die geringe Abweichung des Drehungsvermögens von dem normalen endlich weist auf eine geringe Kationwirkung hin.

Ich glaube also bewiesen zu haben, daß in diesen Fällen von einer Regelwidrigkeit nicht wohl die Rede sein kann.

Die Alkalihydroxyde haben bei den Waldenschen Versuchen in methylalkoholischer Lösung fast reine Anionenwirkung, die ohne Änderung der Konfiguration verläuft, gezeigt. Es ist aber sehr wohl denkbar, daß auch bei ihnen die Kationenwirkung überwiegen kann, wenn man sie in wäßriger Lösung auf eine Halogenfettsäure einwirken läßt, deren Halogen stark zur Ionenbildung neigt, d. h. stark gelockert ist. Dieser Fall scheint mir bei der l-α-Chlorglutarsäure vorzuliegen, bei der die γ-Ständigkeit des Chlors zur zweiten Carboxylgruppe für die erhöhte Reaktionsfähigkeit verantwortlich zu machen ist (vergleichbar der γ-Laktonbildung). Emil Fischer[1]) hat, von der d-Glutaminsäure ausgehend, folgenden Kreisprozeß beobachtet:



Silberoxyd, Natronhydrat und auch Wasser allein wirken also gleich. Die Reaktion verläuft sehr glatt und schnell; es handelt sich also zweifellos um eine Kationenreaktion, die mit Umkehrung verbunden ist. Nun wirkt NOCl in der Regel umkehrend, N_2O_3 aber „normal". Nachdem aber für Silberoxyd usw. die umkehrende Wirkung festgestellt ist, müssen in dem vorliegenden Kreisprozeß Nitrosylchlorid und salpetrige Säure gleichartig dirigieren. Da für Nitrosylchlorid, wie wir sehen werden, Ausnahmen bereits existieren, während dies bei sal-

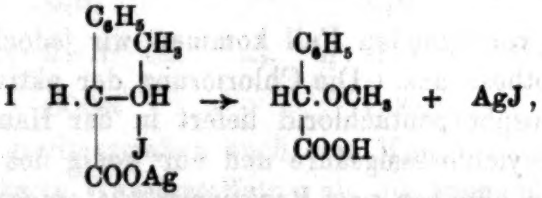
[1]) Ber. 45, 2447 [1912].

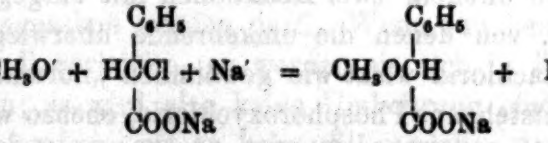
petriger Säure nicht der Fall ist — über eine mögliche Ausnahme werden wir beim Valin sprechen müssen —, dürften also beide Reagenzien „normal" substituiert haben. Die linksdrehende α-Oyglutarsäure gehört dann der d-Konfiguration an, was sehr wahrscheinlich ist. Immerhin handelt es sich hier um einen schwachen Punkt, der eine erneute Bearbeitung heischt.

Scheinbare Anomalien sind auch von Mc Kenzie[1]) bei den Mandelsäuren beobachtet worden. Durch Einwirkung von Jodalkyl und Silberoxyd auf d-Mandelsäure hat er eine d-Phenyläthoxyessigsäure erhalten, während er aus Natriumalkylat und l-Phenylchloressigsäure (entstanden aus d-Mandelsäure und Phosphorpentachlorid) neben viel Racemkörper etwas l-Phenyläthoxyessigsäure gewinnen konnte. Wir haben also die Reaktion:

d-Mandelsäure
- I —(Ag usw.)→ d-Phenäthoxyessigsäure
- II —(PCl_5)→ d-Phenylchloressigsäure (linksdrehend) —(Na usw.)→ l-Phenäthoxyessigsäure,

in welcher Silber keine Umkehrung, Natriumalkylat aber Umkehrung hervorruft. Doch dies ist leicht verständlich, da sich bei I eine Oxoniumreaktion, bei II hingegen durch progressive Addition an Chlor eine Kationenreaktion abspielt:

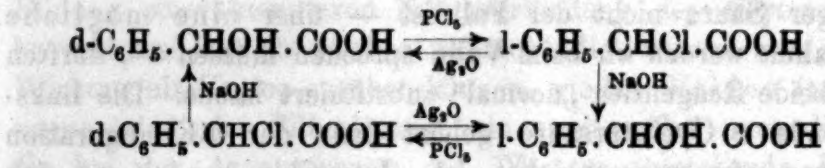
I


II


Während hier die Deutung des Vorgangs im Rahmen meiner Theorie keine Schwierigkeiten macht, bestehen solche bei dem von Mac Kenzie und Clough[2]) gefundenen Kreisprozeß:

---

[1]) Chem. Soc. 75, 753; Ch. C. 1899, II, S.622.
[2]) Chem. Soc. 93, 811; Chem.-Ztg. 1908, I, S. 2151.

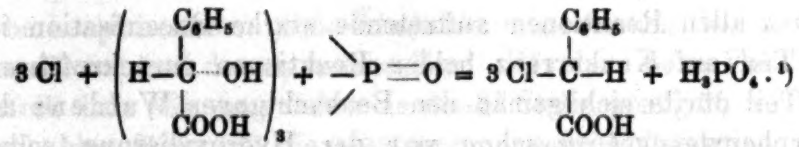


Phosphorpentachlorid kehrt, wie wir noch sehen werden, gewöhnlich die Konfiguration nicht um; wir haben, wenn wir das auch hier annehmen, die ganz regelwidrige Tatsache, daß NaOH, TlOH und Wasser umkehrend wirken, Silberion hingegen nicht. Die besonderen Eigentümlichkeiten der Phenylchloressigsäure könnten dafür verantwortlich gemacht werden: das Methylenkohlenstoffatom, welches Träger des Halogens ist, liegt zwischen den beiden Gruppen C_6H_5 und COOH, eine Stellung, die sogar bekanntermaßen den Wasserstoff am Methylenkohlenstoff ionisierbar macht; es ist daher eine starke Lockerung des Chlors und des Wasserstoffs wahrscheinlich, die dementsprechend stark gegeneinander Valenzlinien „splittern', müssen, wie das folgende Formelbild lehrt. In noch nicht bekannter Weise könnte dadurch die Substitution beeinflußt werden.

Für den vorliegenden Fall kommen wir jedoch mit einer anderen Hypothese aus. Die Chlorierung der aktiven Mandelsäure mit Phosphorpentachlorid liefert in der Hauptsache racemische Phenylchloressigsäure und nur wenig des Antipoden. Es liegen also offenbar zwei Reaktionen mit entgegengesetzter Wirkung vor, von denen die umkehrende überwiegen könnte. Phosphorpentachlorid wirkt wie gewöhnlich „normal", während das daraus entstehende Phosphoroxychlorid, ebenso wie Thionylchlorid, umkehren dürfte. Die besonders starke Lockerung der Hydroxylgruppe, die aus den oben angeführten Gründen bei der Mandelsäure anzunehmen ist, begünstigt die Reaktion mit Oxychlorid:

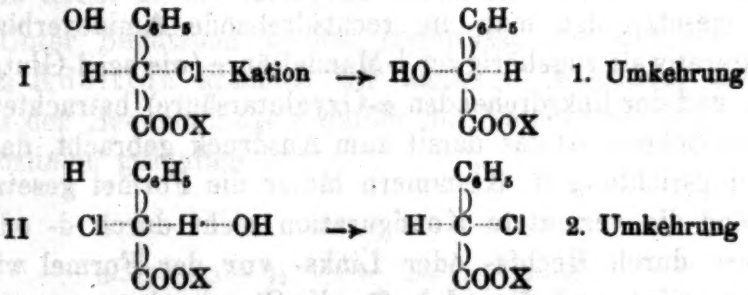
---

[1]) Chem. Soc. 95, S. 779; Chem.-Ztg. 1909, II, S. 23.



Es wird jedoch nötig sein, die Wirkung des Oxychlorides näher zu studieren.

Sollte sich diese Annahme bestätigen, so hätten wir bei der Hydroxylierung des phenylchloressigsauren Silbers ein Überwiegen der umkehrenden Kationenreaktion, bei den übrigen eine normal substituierende Anionenreaktion. Doch befriedigt diese Lösung insofern nicht, als auch im letzteren Falle die Hydroxylierung ziemlich rasch verläuft und daher auf eine Kationenwirkung hinweist. Die starke Lockerung, welche auch dem Wasserstoffatom am asymmetrischen Kohlenstoffatom zukommt, wie ich oben ausgeführt habe, ermöglicht nun ähnlich, wie wir es beim Valin genauer kennen lernen werden, eine doppelte Umkehrung an einem und demselben Kohlenstoffatom. Wie dies möglich ist, zeigen uns die nachstehenden Formeln, welche die nebeneinander verlaufenden Reaktionen getrennt behandeln:

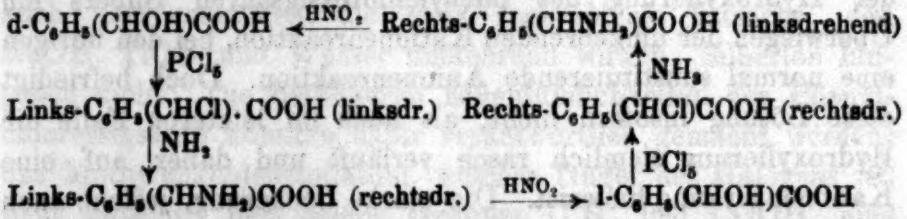


II ist gewissermaßen auch eine Kationenreaktion, da das stark gelockerte Wasserstoffatom als die treibende Ursache der Reaktion angesehen werden darf. Wenn nun beide Reaktionen gleich schnell verlaufen, so werden sie sich in ihrer Wirkung paralysieren; es wird also keine Umkehrung eintreten. Überwiegt jedoch eine, wie es beim Silber sicher der Fall ist, so haben wir Umkehrung, die bei Annahme normaler Wirkung des Chlorierungsmittels zum Ausgangsmaterial führen muß.

[1]) Bei Annahme dieser Reaktion ist es nicht notwendig, daß Phosphorsäure isolierbar ist; primär entstehende Phosphorsäure würde mit dem überschüssigen Pentachlorid in Oxychlorid übergehen.

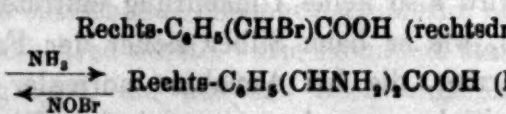
Die bei allen Reaktionen auftretende starke Racemisation ist zum Teil auf Konkurrenz beider Reaktionen zurückzuführen, zum Teil dürfte sich gemäß den Beobachtungen Waldens die Chlorphenylessigsäure schon vor der Hydroxylierung selbst racemisieren.

Zugunsten dieser Deutung spricht der von Mc Kenzie und Clough[1]) mitgeteilte Kreislauf:



In dieser mit starker Racemisation verbundenen Reaktionsfolge nehmen die Autoren eine anomale (umkehrende) Wirkung des Ammoniaks an, das sonst, wie wir sehen werden, normal reagiert; dann wäre im Gegensatz zu meiner Ausführung die Wirkung des Pentachlorids (richtiger des Oxychlorids) normal. Nimmt man aber, wie ich, normale Substitution durch Oxychlorid an, so sind sonst Umkehrungen nicht mehr nötig, vorausgesetzt, daß man die rechtsdrehende Amidoverbindung konfigurativ als zugehörig zur l-Mandelsäure (wie bei d-Glutaminsäure und der linksdrehenden α-Oxyglutarsäure) betrachtet. In obigem Schema ist das damit zum Ausdruck gebracht, daß die Drehungsrichtung in Klammern hinter die Formel gesetzt ist, während die vermutete Konfiguration nicht durch d- oder l-, sondern durch Rechts- oder Links- vor der Formel wiedergegeben wird, und d- und l- für die Stammsubstanz reserviert bleibt.

Ich komme also zu entgegengesetzten Resultaten, wie Mc Kenzie, und muß daher in der von diesem Autor mitgeteilten Reaktion:



für das Nitrosylchlorid, wie ich es auch beim Valin tun muß (s. d.), eine Substitution ohne Konfigurationsänderung annehmen..

---

[1]) Chem. Soc. 95, 779—793; Chem.-C. 1909, II, S. 23.

Überhaupt bestehen große Ähnlichkeiten zwischen den hier beobachteten und denen, welche Emil Fischer beim Valin mitgeteilt hat. Es mag daher an dieser Stelle genügen, wenn ich noch hinzufüge, daß die scheinbar normale Substitution durch Ammoniak tatsächlich das Resultat einer doppelten Umkehrung an einem und demselben Kohlenstoffatom sein dürfte.

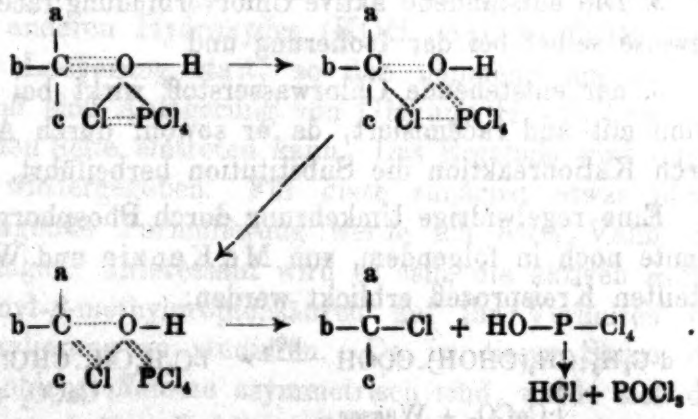
Ersatz von Hydroxyl durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid.

Im vorstehenden haben wir angenommen, daß Phosphorpentachlorid in Hydroxysäuren das Hydroxyl in der Regel ohne configurative Änderung durch Chlor ersetzt. Wenn wir uns den Mechanismus der Reaktion vergegenwärtigen wollen, müssen wir zwei Tatsachen berücksichtigen, nämlich:

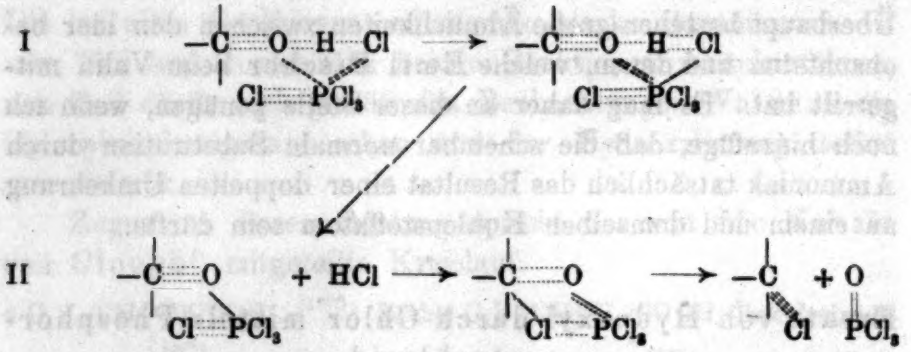
1. daß Phosphorpentachlorid zwar zwei seiner Chloratome leicht abgibt, daß aber, gemäß seiner Koordinationszahl, eines von ihnen besonders leicht lösbar ist und

2. daß sich an zweiwertigem Sauerstoff nach der Oxoniumtheorie leicht andere Komplexe anlagern.

Unter Benutzung meiner Hypothese von der progressiven Addition kommen wir dann zu folgendem Schema wobei der Bequemlichkeit halber die Valenzkraft nur in drei Valenzlinien gespalten ist:



Man kann aber auch auf andere Weise zu demselben Resultat kommen, ohne dem Sauerstoff mehr als Zweiwertigkeit aufzunötigen:



Das letzte Schema scheint mir sogar den tatsächlichen Verhältnissen mehr zu entsprechen. Aber natürlich verlaufen die beiden Reaktionen nicht nacheinander, sondern nebeneinander. Charakteristisch ist, daß, wie bei den Anionenreaktionen, durch eine Art Ringschluß der allmähliche Ersatz von Hydroxyl durch Chlor stattfindet, wodurch Racemisation und Umkehrung vermieden wird.

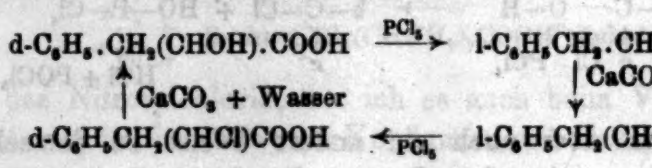
In den Fällen, in denen mehr oder weniger reichliche Racemisation beobachtet worden ist, können verschiedene Ursachen dafür verantwortlich gemacht werden:

1. Das entstehende Phosphoroxychlorid tritt mit Hydroxysäure in Reaktion und bewirkt, wie S. 357 auseinandergesetzt, Umkehrung. Wenn diese Nebenreaktion die Hauptreaktion überwiegt, kann daher neben dem Racemkörper die antipodische Verbindung auftreten.

2. Die entstandene aktive Chlorverbindung racemisiert sich teilweise selbst bei der Isolierung und

3. der entstehende Chlorwasserstoff wirkt bei der Substitution mit und racemisiert, da er sowohl durch Anionen, als durch Kationreaktion die Substitution herbeiführt.

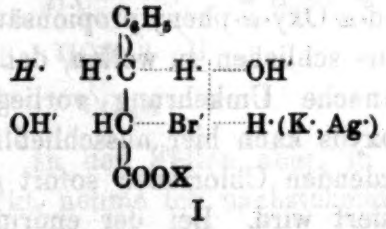
Eine regelwidrige Umkehrung durch Phosphorpentachlorid könnte noch in folgendem, von Mc Kenzie und Wren[1]) mitgeteilten Kreisprozeß erblickt werden:



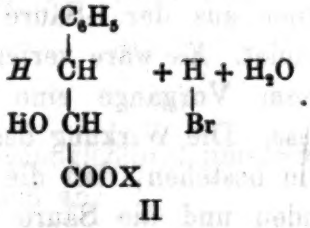
[1]) Chem. Soc. 97, 1355; Ch. C. 1910, II, S. 797.

Die Hydroxylierung ist nach ihnen normal, da unabhängig vom Hydroxylierungsmittel in jedem Falle eine in demselben Sinne drehende Hydroxysäure erhalten werde; Phosphorpentachlorid müsse daher ausnahmsweise eine Waldensche Umkehrung hervorrufen. Wenn man die Umkehrung auf Rechnung des entstehenden Oxychlorids setzt, ist dagegen zunächst nichts einzuwenden. Auffällig bliebe dann bloß, daß alle Hydroxyde eine normale Anionenreaktion ausüben sollten. In dem speziellen Beispiel ($CaCO_3$ und H_2O) erscheint eine Anionenreaktion wenig wahrscheinlich. Viel einleuchtender ist:

Phosphorpentachlorid wirkt normal und die besonderen Verhältnisse der α-Chlor-β-phenylpropionsäure bedingen eine ähnliche Reaktion, wie wir sie beim Valin und Isoleucin besprechen werden. Noch mehr wie dort wird hier das Halogen des α-ständigen und ein Wasserstoff des β-ständigen Kohlenstoffs gelockert sein, wie sich ja auch aus der äußerst großen Neigung zum Übergang in Zimtsäure zeigt.[1]) Wir haben also das Bild I.



I



II

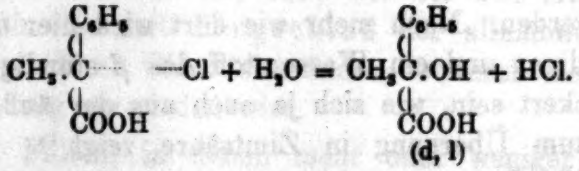
Unter dem Einfluß der Ionen des Wassers und gegebenenfalls eines anderen Hydroxydes (KOH, AgOH) findet noch weiter eine Lockerung statt, so daß nunmehr am α- und β-Kohlenstoff eine Anlagerung von OH und H auf ihrer entgegengesetzten Seite eintreten kann. Das Ergebnis wird durch Formel II wiedergegeben. Für diese zunächst etwas phantastisch klingende Formulierung werde ich beim Valin die Beweise bringen. Interessant wird es sein, die aktiven α-Halogen-β-phenyl-β-methylpropionsäuren auf ihr Verhalten bei der Hydroxylierung zu studieren. Da in dieser Säure die α- und β-Kohlenstoffatome asymmetrisch sind, würde sich die Umkehrung an beiden Kohlenstoffatomen, die ich vorstehend angenommen habe, direkt beweisen lassen, wie sie beim Iso-

[1]) Emil Fischer u. Hans Carl, Ber. 39, 4000 (1906).

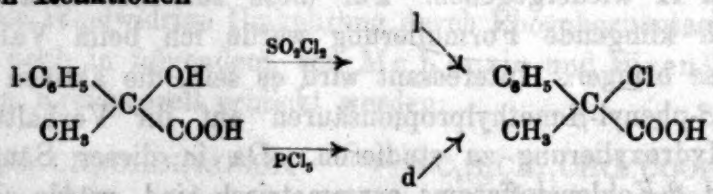
leucin schon bewiesen ist (s. später), da nur bei doppelter Umkehrung der Antipode, bei Umkehrung nur eines Systems aber die diastereomere Verbindung entstehen würde.

Ersatz von Hydroxyl durch Chlor mittels Thionylchlorid.

Wird l-α-Oxy-α-phenylpropionsäure[1]) mit Thionylchlorid behandelt, so entsteht l-α-Chlor-a-phenylpropionsäure, während Phosphorpentachlorid unter starker Racemisation d-α-Chlor-α-phenylpropionsäure liefert. In diesen Säuren muß Chlor enorm gelockert sein. Es ist daher leicht verständlich, daß sie in Wasser rasch racemisiert und gleichzeitig hydroxyliert werden:



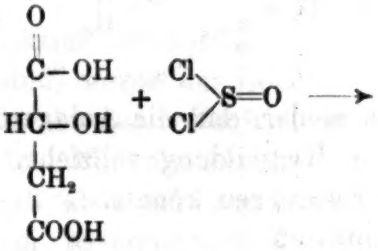
Bei Gegenwart von Silberoxyd wird neben viel Racemkörper aus der l-Säure wenig d-α-Oxy-α-phenylpropionsäure gebildet. Es wäre verfehlt, daraus schließen zu wollen, daß in diesem Vorgange eine Waldensche Umkehrung vorliegen müsse. Die Wirkung des Silberoxyds kann hier ausschließlich darin bestehen, daß die frei werdenden Chlorionen sofort gebunden und die Säure neutralisiert wird. Bei der enormen Lockerung des Chlors wird dieses immer in der Lösung als Jon vorhanden sein, so daß also von einer Kationwirkung des Silbers unmöglich die Rede sein kann. Vielmehr ermöglicht die Neutralisation eine geringe Anionwirkung, die eine normale Substitution bedingt. Daraus dürfen wir schließen, daß bei den Reaktionen

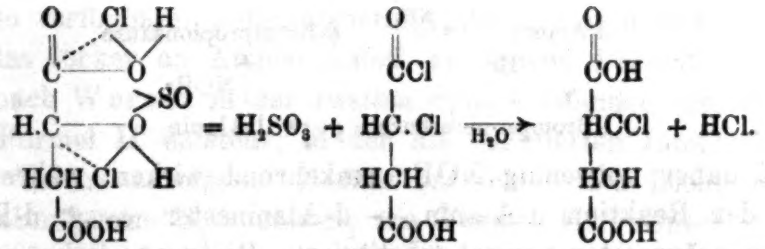


SO_2Cl_2 umkehrend, PCl_5 aber in der Hauptsache normal wirkt. Ebenso ist die Wirkung des Thionylchlorids wahrscheinlich in

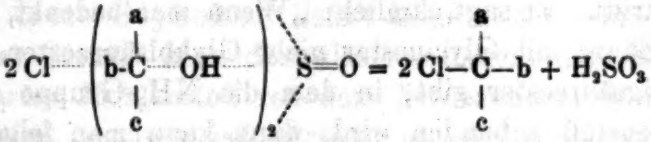
[1]) Mc. Kenzie u. Clough, Chem. Soc. 97, 2564; Chem. C. 1911, I, S. 482; vgl. auch Chem. Soc. 97, 1016 ff.; Ch. C. 1910, II, S. 306.

anderen Fällen; jedoch sind die Verhältnisse noch nicht so weit geklärt, daß es jetzt schon möglich wäre, in jedem einzelnen Falle den feineren Reaktionsmechanismus aufzudecken. Der Äpfelsäure gegenüber wirkt beispielsweise Thionylchlorid ebenso wie PCl_5, also ohne Umkehrung. Vielleicht entstehen hierbei intermediär Thionyl-Äpfelsäurederivate[1]), die dann schweflige Säure abspalten und bei der gemäßigten Hydrolyse Chlorbernsteinsäure liefern:

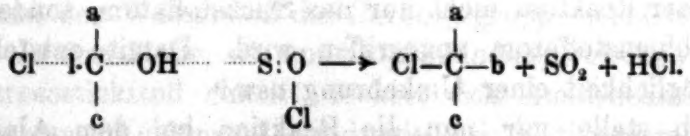




In den Fällen aber, in denen Thionylchlorid umkehrend wirkt, nehme ich nachstehende Reaktion an:



oder



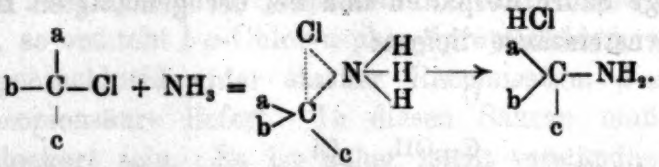
Es können aber mancherlei Momente in weiten Grenzen modifizierend den Reaktionsverlauf beeinflussen, die uns bisher noch verborgen sind und erst nach Vermehrung des experimentellen Materials eine einwandfreie Deutung der Reaktionen ermöglichen werden.

---

[1]) Vgl. Emil Schiller, Ber. 42, 2017 (1909).

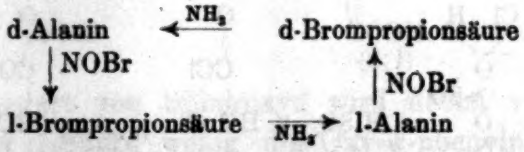
Ersatz der Amidogruppe durch Halogen mittels Nitrosylhalogenid.

Bereits S. 347 habe ich angedeutet, daß Ammoniak Halogenfettsäuren ohne Umkehrung der Konfiguration amidiert, indem zunächst Ammoniumverbindungen entstehen. Das Schema wäre:



Bedingung ist wieder, daß die Anlagerung sich progressiv unter intermediärer Ringbildung vollzieht, da sonst nur eine Racemverbindung resultieren könnte.

In dem Kreisprozeß

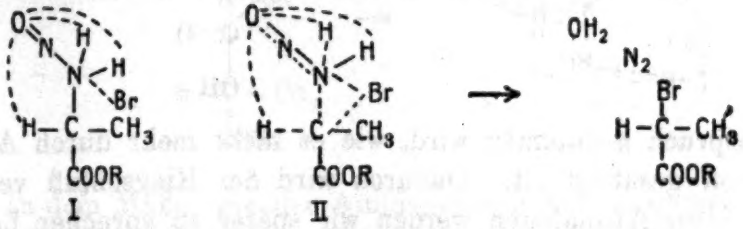


muß daher notwendig NOBr umkehrend wirken, während es bei der Reaktion d-Alanin → d-Alaninester $\xrightarrow{NOBr}$ d-Brompropionsäureester normal substituiert. Biilmann[1]) hat meines Erachtens den Grund für die entgegengesetzte Reaktionsrichtung richtig erkannt, wenn auch seine Schlußfolgerung nicht zutrifft. Er sagt nämlich: „Wenn man bedenkt, daß salpetrige Säure mit Glycinester nicht Glykolsäureester, sondern Diazoessigsäureester gibt, in dem die NH_2-Gruppe zweifach an Kohlenstoff gebunden wird, dann kann man folgern, daß bei dieser Reaktion nicht nur das Stickstoffatom, sondern auch das Kohlenstoffatom angegriffen wird. Damit entsteht aber die Möglichkeit einer Umkehrung usw."

Ich stelle mir nun die Reaktion bei dem Alaninester folgendermaßen vor. Zunächst lagert sich NOBr an den Stickstoff an unter Bildung der Verbindung I. Das Sauerstoffatom der Nitrosogruppe „splittert"[2]) nach den Wasserstoffatomen des Ammoniumstickstoffs und dem Wasserstoff

[1]) Ann. Chem. 388, 340 (1912).
[2]) Kauffmann, Valenzlehre.

des asymmetrischen, α-ständigen Kohlenstoffs. Infolgedessen wird am Stickstoff der Nitrosogruppe Affinität disponibel, die

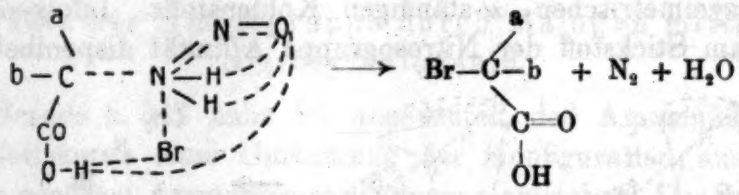


I II

nach dem Amidstickstoff strahlt und ebenso wird am asymmetrischen Kohlenstoff, wegen der Lockerung des Wasserstoffs ein gewisser Affinitätsbetrag verfügbar, und zwar an der entgegengesetzten Seite. Für die Abgabe von Affinität an den Nitrosostickstoff muß aber der Amidstickstoff einen gewissen Affinitätsbetrag dem asymmetrischen Kohlenstoff entziehen. Die so verfügbaren Affinitätsbeträge des letzteren wirken dann auf das locker an Amidstickstoff gebundene Bromatom (das sich nach Werner in der zweiten Sphäre befindet) ein, sodaß also Formel II entsteht, in der die punktierten Linien Teile einer Valenz anzeigen. Daraus entwickelt sich leicht unter Abspaltung von H_2O und N_2 die Formel III. Unter intermediärer Ringbildung zwischen Amidstickstoff, Brom und asymmetrischem Kohlenstoff gleitet Brom an die Stelle der Amidogruppe. Die Folge ist normale Substitution.

Das freie Glykokoll liefert keine Diazoverbindung mit salpetriger Säure. Man darf also annehmen, daß das H am benachbarten Kohlenstoff von dem Nitrososauerstoff nicht gelockert wird, sondern daß letzterer auf die Amidowasserstoffatome und den Wasserstoff der Carboxylgruppe seine Wirkung ausübt. In dem Maße, wie nun Doppelbindung zwischen Amid- und Nitrosostickstoff eintritt, lockert sich Amidstickstoff von benachbartem Kohlenstoff, und wie bei Kationenreaktionen rücken die drei Komplexe, welche am asymmetrischen Kohlenstoff haften bleiben, nach und machen an der dem Amidstickstoff entgegengesetzten Seite Platz für das Brom: (s. S. 366).

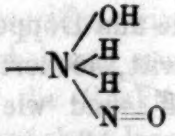
Wir haben also eine typische Umkehrungsreaktion. Man wird sagen: Warum findet nicht auch hier intermediärer Ringschluß zwischen C, N und Br statt? Der Grund ist der, daß Brom in dem Maße von dem Wasserstoff der Carboxylgruppe



in Anspruch genommen wird, wie es nicht mehr durch Amidstickstoff gesättigt ist. Dadurch wird der Ringschluß verhindert. Über Ausnahmen werden wir später zu sprechen haben.

Im Anschluß daran soll die Wirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen erörtert werden.

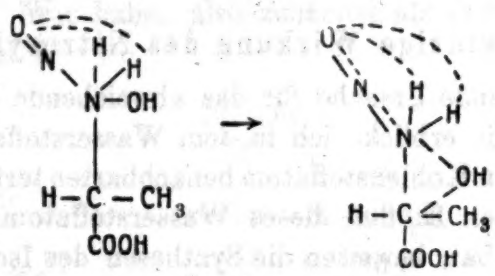
Von ihr sagt Emil Fischer[1]): „Die einzige Substitution, für die eine Umkehrung bisher nicht sicher nachgewiesen werden konnte, ist der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Aber Anzeichen für die Möglichkeit einer solchen Umkehrung liegen doch vor bei der Umwandlung des l-Valins in die aktive Oxyisovaleriansäure." Wir werden beim Valin sehen, daß auch bei dieser Reaktion keine Umkehrung anzunehmen ist, so daß bis jetzt wenigstens salpetrige Säure stets normal substituiert. Die salpetrige Säure kommt nur bei den freien Amidosäuren in Frage; es besteht ein direkter Gegensatz in ihrer Wirkung zu der ihres Halogenids, dem Nitrosylhalogenid. Eine ohne weiteres einleuchtende Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist schwer zu finden. Ich kann eine solche nur darin erblicken, daß die von der salpetrigen Säure stammende Hydroxylgruppe nicht auf das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe einwirkt, weil sie nicht als Hydroxylion auftritt. Der Komplex



muß saure Eigenschaften haben. Unter dieser Annahme vollzieht sich die Reaktion nach folgendem Schema; die möglichen Lockerungen sind durch punktierte Valenzlinien angedeutet.

---

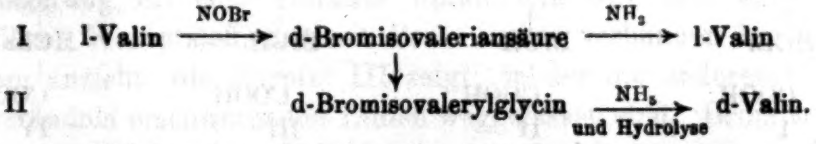
[1]) Ann. Chem. 381, 125 (1911).



In dem Maße, wie der Amidstickstoff vom asymmetrischen Kohlenstoff sich loslöst und aus Fünfwertigkeit in Dreiwertigkeit übergeht, findet also zunächst wieder ein Ringschluß statt, der normale Substitution zur Folge haben muß.

Regelwidrige Wirkung von Nitrosylhalogenid und von Ammoniak: Valin.

Bei dem Studium des Valins, der α-Amidoisovaleriansäure, haben **Emil Fischer** und **H. Scheibler**[1]) folgende Tatsachen beobachtet:



Es bestehen für I zwei Möglichkeiten: entweder wirkt NOBr, wie gewöhnlich, anomal, dann muß auch NH_3 auf d-Bromisovaleriansäure anomal reagieren, was im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen steht; oder es wirkt ausnahmsweise NOBr normal und dann natürlich Ammoniak der Regel entsprechend ebenfalls normal. **Emil Fischer** hat sich anfangs für die zweite Möglichkeit ausgesprochen, später aber der ersten den Vorzug gegeben, weil nach II die Reaktionen der Regel zu entsprechen scheinen: umkehrende Wirkung des Nitrosylbromids, normale Substitution durch Ammoniak.

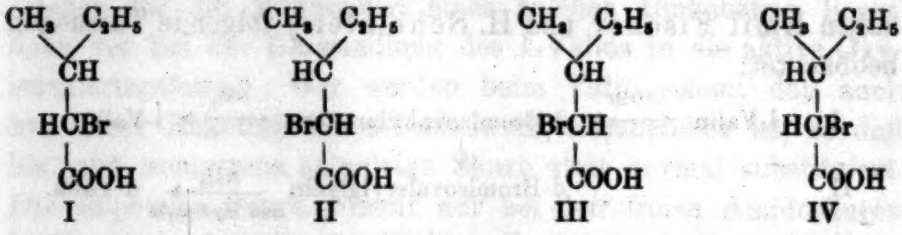
Ich will nun nachzuweisen versuchen, daß in der Reaktionsfolge I überhaupt keine Umkehrung und in II Umkehrung durch Ammoniak zu verzeichnen ist, d. h. daß in I Nitrosylbromid regelwidrig normal und in II Ammoniak regelwidrig anomal substituiert. Der experimentelle Beweis liegt in dem von **Abderhalden** gefundenen Verhalten des Isoleucins.

---

[1]) Ber. **41**, 2891 [1908].

a) Regelwidrige Wirkung des Nitrosylbromids.

Die treibende Ursache für das abweichende Verhalten des Nitrosylbromids erblicke ich in dem Wasserstoffatom des dem asymmetrischen Kohlenstoffatom benachbarten tertiären Kohlenstoffs. Welchen Einfluß dieses Wasserstoffatom auf den Reaktionsverlauf hat, beweisen die Synthesen des Isoleucins durch Bouveault und Locquin[1]) und durch Felix Ehrlich[2]). Da Isoleucin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, sollten bei der Synthese zwei Paare diastereomerer Isoleucine entstehen; es wird aber nur ein Paar gebildet. Offenbar wirkt bei der Bromierung der r-β-Methyl-β-äthylpropionsäure das β-ständige Wasserstoffatom in dem Sinne orientierend auf die Bromsubstitution, daß nur die begünstigte Konfiguration entsteht, also nur die Verbindungen I und II, aber nicht III und IV.

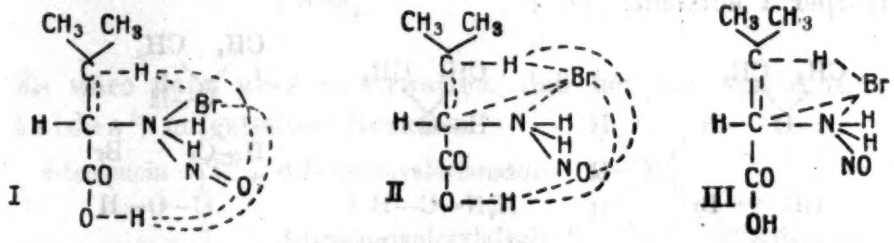


Bei der Amidierung, verlaufe sie nun normal oder anomal, werden daher auch nur zwei Isoleucine entstehen können.

Im Valin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, nur ist das tertiäre Kohlenstoffatom symmetrisch. Sein Wasserstoffatom aber wird ebenfalls einen dirigierenden Einfluß haben. Wenn Nitrosylbromid und Valin sich zu dem primären Additionsprodukte vereinigen, wird dieses eine Wasserstoffatom eine starke Lockerung erfahren und dann einen ähnlichen Einfluß haben, wie wir ihn S. 365 bei den Amidosäureestern beobachtet haben. Diese Lockerung ist nur dann stark genug, wenn an dem β-ständigen Kohlenstoff nur ein Wasserstoff vorhanden ist. Sobald dort zwei oder gar drei Wasserstoffatome stehen, ist die Lockerung ungenügend; nur ein einzelnes Wasserstoffatom erfährt eine so starke Lockerung, daß es dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (vgl. S. 366) erfolgreich Konkurrenz

[1]) Bull. Soc. Chim. 35, 965; Chem. C. 1906, II, S. 1829.
[2]) Ber. 41, 1453 [1908].

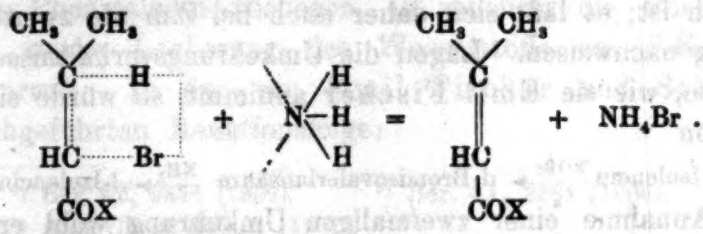
machen kann. Wir haben also zunächst als erstes Reaktionsprodukt Formel I.



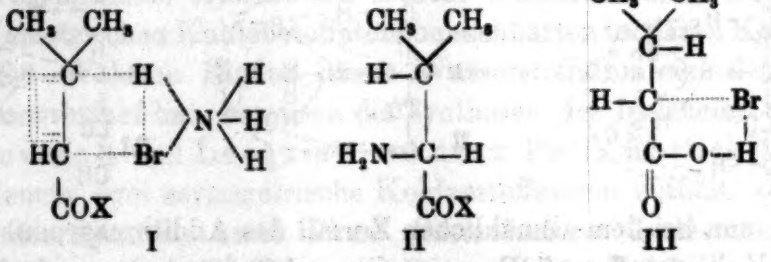
Wenn nun bei dem allmählichen Zerfall des Additionsproduktes am α-Kohlenstoff und Brom weitere Affinitätsteile verfügbar werden, sättigen sich diese unter „Ringschluß" ab (II), da das stark gelockerte tertiäre Wasserstoffatom das Beschlagnehmen der Bromaffinität durch den Carboxylwasserstoff verhindert. Als treibende Kraft kommt noch hinzu, daß wegen der Lockerung des tertiären Wasserstoffatoms zwischen α- und β-Kohlenstoff eine Art doppelter Bindung auftritt, die sich durch Anlagerung in eine einfache umwandeln will und so den tertiären Wasserstoff, der mit Brom locker verbunden ist, und Brom anzieht, wie Formel III zeigt, in der die anderen, das Verständnis erschwerenden Linien weggelassen sind. Brom tritt also allmählich ohne Umkehrung an die Stelle des Amidstickstoffs.

Wirkt nun also in Reaktionsfolge I des Valins NOBr normal, so muß in Reaktionsfolge II Ammoniak ausnahmsweise unnormal, d. h. umkehrend substituieren.

Im d-Bromisovalerylglycin sind Wasserstoff am tertiären Kohlenstoff und Brom stark gelockert, wie schon aus der Bildung der d-Bromisovaleriansäure hervorgeht. Diese Lockerung ist so stark, daß neben Bromammonium reichlich eine ungesättigte Verbindung entsteht, die Ausbeute an Amidokörper also schlecht ist. Die unerwünschte Nebenreaktion kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Daß diese Nebenreaktion nicht allein stattfindet, erklärt sich dadurch, daß zunächst durch progressive Addition der Körper I entsteht:



I II III

aus dem, wie oben angegeben, Bromammonium und eine ungesättigte Verbindung hervorgehen, zum Teil aber lagern sich an die intermediär progressiv entstehende Doppelbindung die Bestandteile des Ammoniaks NH_3 und H an. Diese Anlagerung kann aber nur progressiv vor sich gehen in dem Maße, wie sich $HBr.NH_3$ ablöst, und natürlich auch nur, aus räumlichen Gründen, auf der entgegengesetzten Seite, entsprechend Formel II. Wir haben also zwei Umkehrungen, von denen aber nur die am asymmetrischen Kohlenstoff erkennbar wird.

Gegen diese Auffassung könnte man einwenden, daß bei der freien α-Bromisovaleriansäure Ammoniak in derselben Weise wirken müsse. Dieser Einwand wird vor der Erwägung zurückgenommen werden müssen, daß in der freien Säure, die noch dazu eine recht starke Säure ist, keine Neigung vorhanden sein wird, noch andere Wasserstoffatome durch Auflockerung in Halbionen, wie man im obigen Beispiel den tertiären Wasserstoff nennen könnte, zu verwandeln, ebenso wie in der Tropasäure keine Neigung für die Bildung eines zweiten Wasserstoffions vorhanden ist, wohl aber in ihren Estern. Der freien Säure kommt daher die Formel III zu.

Eine willkommene Stütze dieser Anschauung liefert das Isoleucin, bei dem auch das tertiäre Kohlenstoffatom asymmetrisch ist; es läßt sich daher auch bei ihm die zweite Umkehrung nachweisen. Lägen die Umkehrungsverhältnisse beim Valin so, wie sie Emil Fischer annimmt, so würde sich die Reaktion

$$\text{l-Isoleucin} \xrightarrow{NOBr} \text{d-Bromisovaleriansäure} \xrightarrow{NH_3} \text{l-Isoleucin}$$

unter Annahme einer zweimaligen Umkehrung wohl erklären

lassen. Denn angenommen, daß beide asymmetrischen Systeme im l-Isoleucin linksdrehend wären, hätten wir das Schema

$$\begin{matrix} l \\ l \end{matrix} \xrightarrow{NOBr} \qquad \begin{matrix} l \\ d \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} l \\ l \end{matrix}.$$

Es wäre dann aber zu erwarten, daß bei der von Abderhalden[1]) mitgeteilten Reaktion

$$\text{d-Isoleucin} \xrightarrow{NOBr} \text{d-Bromisovaleriansäure} \downarrow \text{d-Bromisovalerylglycin} \xrightarrow{NH_3 \text{ und Hydrolyse}} \text{d-Isoleucin}$$

das d-Isoleucin mit dem Ausgangsmaterial diastereomer wäre, während es nach Abderhalden enantiomorph ist; denn

$$\begin{matrix} l \\ l \end{matrix} \xrightarrow{NOBr} \begin{matrix} l \\ d \end{matrix} \xrightarrow{\text{Glycin}} \begin{matrix} l \\ d \end{matrix} \xrightarrow{NH_3 \text{ und Hydrolyse}} \begin{matrix} l \\ d \end{matrix}.$$

Nach meiner Auffassung ist hingegen die Bildung der enantiomorphen Verbindung nur natürlich:

$$\begin{matrix} l \\ l \end{matrix} \xrightarrow{NOBr} \begin{matrix} l \\ l \end{matrix} \xrightarrow{\text{Glycin}} \begin{matrix} l \\ l \end{matrix} \xrightarrow[\text{(doppelte Umkehr.)}]{NH_3 \text{ und Hydrolyse}} \begin{matrix} d \\ d \end{matrix}.$$

Emil Fischer kam, durch seine Vorstellung vom Mechanismus der obigen Reaktionen geleitet, beim Valin zu dem Schluß, daß bei ihm so ziemlich alles anders sei wie sonst.[2]) Die Hydroxylierung der Bromisovaleriansäure durch Silberoxyd sollte ohne Umkehrung stattfinden, die Hydroxylierung des Valins durch salpetrige Säure hingegen eine Umkehrung hervorrufen, Kalilauge endlich sollte normal auf die Bromverbindung wirken, also wie Silberoxyd, das ausnahmsweise auch normal wirke. Von allen diesen Unregelmäßigkeiten bleibt bei meiner Auffassung nur noch die eine übrig, daß Kalilauge eine Konfigurationsänderung hervorruft. Der Grund ist derselbe, den ich für die α-Chlorglutarsäure angenommen habe. Die Lockerung des Broms ist so stark, daß Kalilauge nur als Kation, nicht aber durch sein Anion hydroxyliert.

Dieselben Verhältnisse wie beim Valin und Isoleucin dürften beim Phenylalanin vorliegen, in welchem die Phenylgruppe eine starke Lockerung des Wasserstoffs am β-Kohlenstoff hervorruft. In der von Emil Fischer und Schoeller[3]) durchgeführten Reaktionsfolge:

[1]) Ber. 42, 3394 (1909). [2]) Ber. 41, 2894 (1908).
[3]) Ann. Chem. 357, 1 (1907).

d-Phenylalanin $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-Brom-β-Phenylpropionsäure
↓ Glycin
d-Phenyl-α-brompropionylglycin
↓ NH_3
l-Phenylalanylglycin (rechtsdrehend)
↓ H_2O
l-Phenylalanin

wird nur durch Ammoniak eine Umkehrung hervorgebracht, während Nitrosylbromid wie beim Valin normal substituiert (vgl. auch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylchloressigsäure S. 359).

Schlußfolgerungen.

Die Ergebnisse der vorstehenden Ausführungen und Erwägungen lassen sich in folgenden Sätzen formulieren:

1. Während des Substitutionsvorganges ist das Zentralatom (das Atom, an welchem ein Atom oder Komplex durch einen gleichwertigen anderen Komplex ersetzt wird) in keinem Augenblicke mit weniger Atomen oder Komplexen verbunden als vor der Reaktion.

2. Der Substitutionsprozeß verläuft in mehreren Phasen:
a) Bildung einer Additionsverbindung;
b) Zerfall der letzteren in anderem Sinne.

3. Die Addition erfolgt progressiv, derart, daß Affinitätsbruchteile in dem Maße, wie sie verfügbar werden, zur Verknüpfung der Atome verbraucht werden.

4. Die Additionsprodukte können kettenförmig oder ringförmig sein.

a) Kettenförmige Additionsprodukte kommen nach dem Schema

$$AB + CD = C\text{---}AB\text{---}D = CA + BD$$

zustande. Charakteristisch ist, daß derjenige Teil des Substitutionsreagenses, welcher den auszustoßenden Komplex vom Zentralatom loslöst, nicht selbst mit dem Zentralatom in Verbindung tritt, sondern nur für den anderen Teil des Substitutionsreagens am Zentralatom Affinitätsbeträge und Platz verfügbar macht. Der Platz kann nur an der entgegengesetzten Stelle des Zentralatoms frei werden, da C—AB—D möglichst symmetrisch, d. h. in Gleichgewichtslage angeordnet sein muß.

Bei solchen Verbindungen, welche zur Stereoisomerie befähigt sind, tritt Konfigurationswechsel (Waldensche Umkehrung) ein.

b) Ringförmige Additionsprodukte kommen nach dem Schema

$$AB + \rangle C = AB = AC + B$$
$$\vee$$
$$C$$

zustande. Charakteristisch ist, daß das Substitutionsreagens die durch Loslösung des auszustoßenden Komplexes verfügbar werdenden Affinitätsbeträge dazu benutzt, um sich selbst mit dem Zentralatom zu verbinden. Eine Konfigurationsänderung findet nicht statt.

5. Zur Erzeugung der ringförmigen Bindung sind nicht ganze Valenzen erforderlich, sondern es genügen Valenzlinien. Mehrwertigkeit ist daher nicht notwendig. Besonders geeignet zur Herbeiführung einer ringförmigen Bindung sind aber solche Komplexe, deren Hauptatom eine höhere Wertigkeitsstufe annehmen kann (O, N, P usw.).

6. Ob kettenförmige oder ringförmige Addition stattfindet hängt nicht allein von dem Substitutionsreagens ab, sondern auch wesentlich von den Eigenschaften des Körpers, der eine Substitution erfahren soll. Es können also auch kettenförmige und ringförmige Additionsprodukte in Konkurrenz entstehen.

7. Es ist daher nicht möglich, die Substitutionsreagenzien scharf in die beiden Klassen 4a und 4b zu trennen und zwischen „anomal" und „normal" wirkenden zu unterscheiden.

8. Nur die sorgfältige Abwägung aller in Betracht kommenden Faktoren läßt mit einiger Sicherheit voraussehen, ob kettenförmige oder ringförmige Additionsprodukte entstehen werden und ob daher Substitution mit oder ohne Konfigurationsänderung eintreten wird.

Anwendung der Substitutionsregeln.

Um gewissermaßen die Probe auf das Exempel zu machen, soll nunmehr die neue Lehre auf eine Anzahl bisher noch ungelöster Probleme angewandt werden.

Bei der

Überführung von Aminbasen in Alkohole

durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht nicht immer

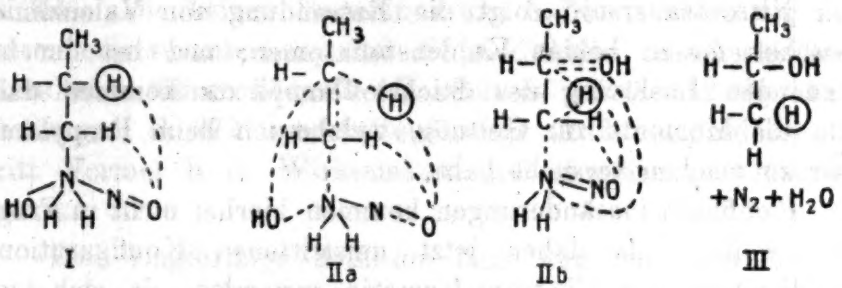
der erwartete Alkohol, sondern manchmal neben diesem oder sogar fast ausschließlich ein anderer, nämlich an Stelle des erwarteten primären Alkohols ein sekundärer oder tertiärer usw.[1]) Gleichzeitig tritt ein Olefin auf. Victor Meyer hat diese auffällige Erscheinung damit erklärt, daß zunächst ein Olefin entstünde, das in statu nascendi die Elemente des Wassers aufzunehmen vermöge, wobei Hydroxyl nach allgemeiner Regel dasjenige Kohlenstoffatom bevorzuge, das mit der größten Zahl von Kohlenstoffatomen direkt verbunden sei, also das tertiäre vor dem sekundären und primären und das sekundäre vor dem primären.

Der Begriff eines naszierenden Olefins ist nun ein imaginärer, bei dem man sich absolut nichts denken kann. Es läßt sich jedoch leicht eine Erklärung für die beobachteten Tatsachen, nämlich Umlagerung und Olefinbildung, finden.

1. Propylamin liefert Propylen, Isopropylalkohol und Propylalkohol. Unter dem Einfluß von salpetriger Säure entsteht zunächst ein Additionsprodukt (I); der Sauerstoff der Nitrosogruppe splittert Valenzlinien nach den Wasserstoffatomen der beiden nächsten Kohlenstoffatome; dadurch werden an diesen Affinitätsbeträge verfügbar, die fast zur Bildung einer Doppelbindung ausreichen. Löst sich nun allmählich der Amidkomplex los, wobei der fünfwertige Stickstoff dreiwertig wird, so wird auch OH allmählich losgelöst, das dadurch in die Lage kommt, Valenzlinien nach dem sekundären Kohlenstoff zu entsenden Dadurch aber wird ein Wasserstoff an diesem noch weiter gelockert (IIa), und da gleichzeitig am primären Kohlenstoff ein Affinitätsbetrag verfügbar geworden ist, entsendet dieses, in der Formel umkreiste, Wasserstoffatom an das primäre Kohlenstoffatom einen gewissen Affinitätsbetrag, so daß eine ringförmige Bindung zwischen primärem, sekundärem Kohlenstoff und einem Wasserstoff entsteht (IIb). Bei gänzlicher Loslösung des Stickstoffkomplexes entsteht Formel III.

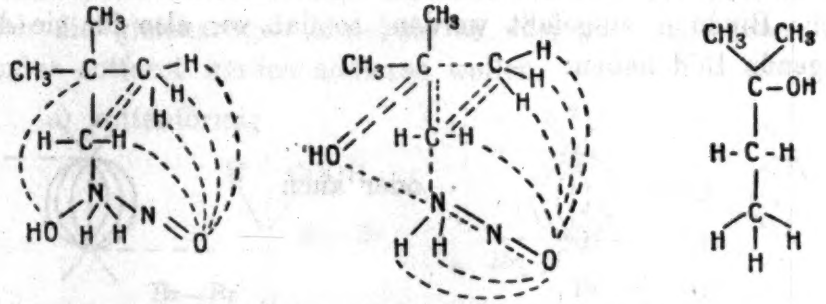
---

[1]) Linnemann, Ann. Chem. 161, 43; Victor Meyer u. Forster, Ber. 9, 535; 10, 130; Freund u. Lenze, Ber. 24, 2050 usw.; Freund u. Schönfeld, Ber. 24, S. 3350.



In dem Maße, wie OH nach dem primären Kohlenstoff splittert, entsteht natürlich der primäre Alkohol. Die Propylenbildung endlich wird in dem Umfange stattfinden, als sich die Bindung zwischen den beiden fraglichen Kohlenstoffatomen verstärkt, ohne daß eine Schwächung der Doppelbindung durch Valenzlinien der Hydroxylgruppe bewirkt wird.

Besonders lehrreich und auch beweisend für die Richtigkeit der Auffassung ist der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf $(CH_3)_3.C.CH_2.NH_2$, in dem das zweite Kohlenstoffatom sogar quartär ist. Hier sollte eine Umlagerung überhaupt nicht möglich sein. Freund und Lenze (a. a. O.) haben aber gefunden, daß unter Wanderung eines Methyls tertiärer Amylalkohol entsteht. Mit der Olefinhypothese Victor Meyers läßt sich diese Erscheinung nicht mehr erklären. Freund sagt daher, daß die Reaktion nur auf molekularer Umlagerung beruhen kann, eine Erklärung, die keine Erklärung ist. Die nachstehenden Formeln werden auch ohne Worte eine plausible Aufklärung der höchst auffälligen Reaktion geben:

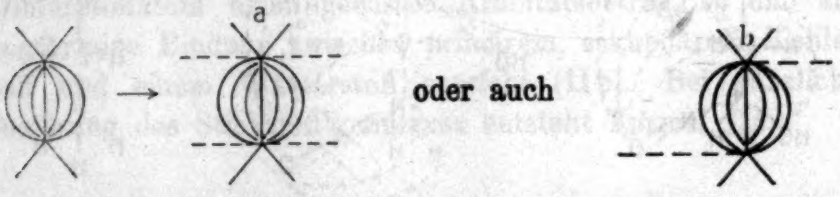


Der Lockerung der Wasserstoffatome einer (der ausgeschriebenen) Methylgruppe und der Wasserstoffatome des Kohlenstoffs, der mit Stickstoff verbunden ist, durch

den Nitrososauerstoff folgt die Entsendung von Valenzlinien zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen; und bei der beginnenden Loslösung des Stickstoffkomplexes kommen dann alle die Momente zur Geltung, welche ich beim Propylamin klar zu machen versucht habe.

Konfigurationsänderungen kommen hierbei nicht in Frage. Wir wollen uns daher jetzt umstrittenen Konfigurationsverhältnissen der Cis-trans-Isomerie zuwenden, da sich, wie Emil Fischer[1]) hervorhebt, „die Beobachtungen über Konfigurationsänderungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom mit den Erfahrungen beim Übergange ungesättigter Körper in gesättigte vergleichen lassen; denn die Aufhebung der doppelten Bindung durch Addition zweier anderer Atome oder Atomgruppen unter Bildung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann auch als eine besondere Art von Substitution betrachtet werden.“ Die Bildung der beiden möglichen inaktiven Dibrombernsteinsäuren (in ungleichem Verhältnis) durch Addition von Brom an Fumarsäure zeigt, „daß dieser Prozeß der partiellen Racemisierung bei der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom einer aktiven Substanz entspricht, daß es sich hier also um ein ganz ähnliches Phänomen wie die Waldensche Umkehrung handelt.“

Es müssen sich daher dieselben Anschauungen, welche ich für die Erklärung der Waldenschen Umkehrungen entwickelt habe, für die Interpretation der Additionsreaktionen bei ungesättigten Körpern nutzbar machen lassen. Die doppelte Bindung kann nun nach der Valenzlinientheorie von Kauffmann gewissermaßen als eine stark streuende einfache Bindung aufgefaßt werden, so daß wir also für sie das folgende Bild haben:

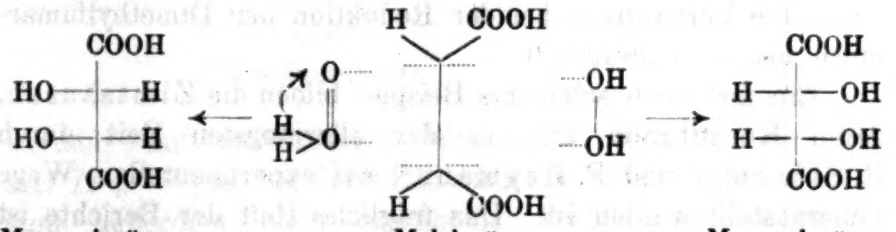


Die starke Streuung erklärt die leichte Addition anderer Komplexe, auch wenn diese an sich nur wenig streuen (vgl.

[1]) Ann. Chem. 386, 374 (1911); vgl. auch 381, 134.

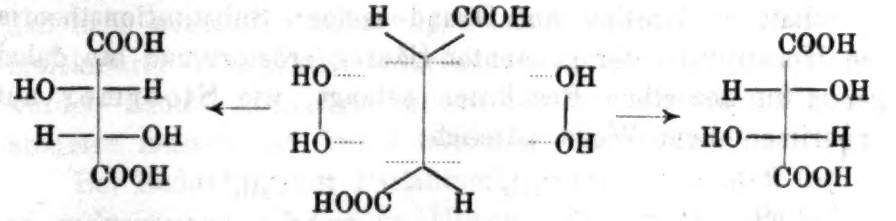
S. 351). Die beiden Formeln a und b, die gleichwertig sind, lassen nun voraussehen, daß die Additionen zu verschiedenen Resultaten führen können. Handelt es sich gemäß den Feststellungen S. 372 um kettenförmige Additionsprodukte, so tritt Formel b in Wirksamkeit, bei ringförmigen hingegen nur a.

Eine ringförmige Addition liegt nun zweifellos bei der Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd, d. h. bei der Oxydation mit Permanganat bei niedriger Temperatur, vor. Wir haben daher:



Mesoweinsäure Maleinsäure Mesoweinsäure.

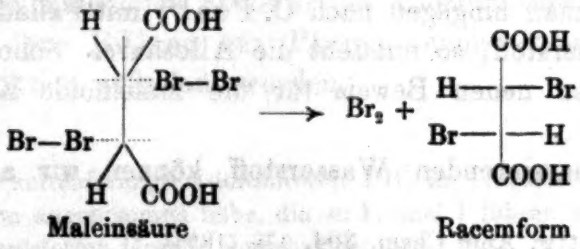
Hingegen:



l-Weinsäure Fumarsäure d-Weinsäure.

Brom hingegen wird bei der Einwirkung auf Maleinsäure und Fumarsäure sowohl kettenförmig wie ringförmig addieren können; die kettenförmige Addition wird bevorzugt sein, da sich die gleichartigen Moleküle so weit wie möglich von einander entfernt werden addieren wollen.

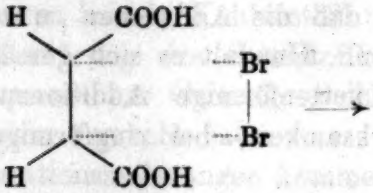
a) kettenförmig



Maleinsäure Racemform

und umgekehrt.

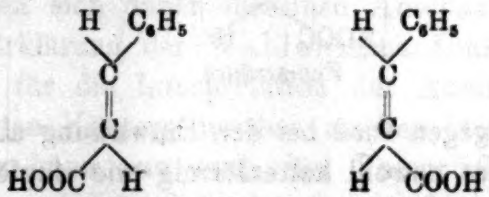
b) ringförmig



Maleinsäure — Mesoform.

Bei der Fumarsäure ist das Ergebnis natürlich qualitativ dasselbe, nur quantitativ etwas verschieden, da hier die kettenförmige Addition zur Mesoverbindung führen muß. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Reduktion der Dimethylfumarsäure und -maleinsäure.[1])

Ein fast noch schöneres Beispiel bilden die Zimtsäuren, deren Konstitution erst in der allerjüngsten Zeit durch R. Stoermer und P. Heymann[2]) auf experimentellem Wege sichergestellt worden ist. Das fragliche Heft der Berichte ist mir am 10. November 1912 zugänglich geworden; am 8. November habe ich in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Breslau auf Grund meiner Substitutionstheorie die Konstitution der genannten Säuren erörtert und bin dabei genau zu denselben Resultaten gelangt, wie Stoermer auf experimentellem Wege, nämlich:



Zimtsäure — Allozimtsäure.

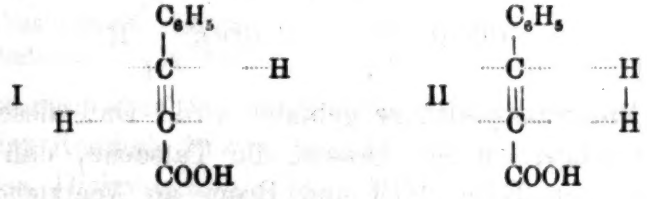
Der von mir entwickelte theoretische Beweis ging folgenden Weg: Reduziert man die Phenylpropiolsäure mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man gewöhnliche Zimtsäure, reduziert man hingegen nach C. Paal[3]) mit Palladiumhydrosol und Wasserstoff, so entsteht die Allosäure. Schon Paal hat darin einen neuen Beweis für die maleinoide Konfiguration erblickt.

Im naszierenden Wasserstoff können wir atomistischen

---

[1]) Fittig, Ann. Chem. 304, 178 (1898).
[2]) Ber. 45, 3099 (1912). [3]) Ber. 42, 3930 (1909).

Wasserstoff annehmen, während im Palladiumhydrosol-Wasserstoff sicher molekularer vorliegt. Atomistischer Wasserstoff wird zur kettenförmigen, molekularer hingegen nur zu ringförmiger Addition befähigt sein; wir erhalten daher mit atomistischem Wasserstoff den Reaktionsverlauf I, weil die gleichartigen Atome so entgegengesetzt wie möglich angreifen



Phenylpropiolsäure

werden; mit molekularem Wasserstoff hingegen die Formel II[1]). Wenn bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff außerdem auch maleinoide Verbindungen entstehen, analog der Reduktion der Dimethylfumarsäure und -maleinsäure (Fittig a. a. O.), so kann als Erklärung dafür dienen, daß nach neueren Anschauungen naszierender Wasserstoff als molekularer Wasserstoff unter enorm hohem Druck aufgefaßt werden kann. Auch dann würde man zu demselben Resultat kommen müssen auf Grund folgender Überlegung.

Bei Reduktion mit Palladiumhydrosol-Wasserstoff ist der zu reduzierende Körper im Überschuß, der dem Palladiumhydrosol nach Bedarf den adsorbierten molekularen Wasserstoff entzieht. Beim naszierenden Wasserstoff hingegen wird an der Reduktionsstelle der hoch komprimierte Wasserstoff im Überschuß sein und daher in ähnlicher Weise wirken können, wie ich es für das molekulare Brom auseinandergesetzt habe, wo auch die kettenförmige Addition bevorzugt war.

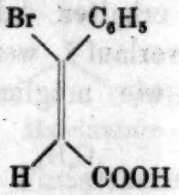
Für die maleinoide Struktur der Allozimtsäure ist als Beweis auch ihre Bildung aus Phenylpropiolsäurebromhydrat[2]) durch Reduktion aufgefaßt worden.

---

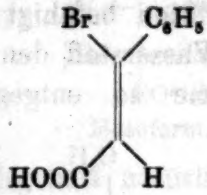
[1]) Eine kettenförmige Addition von 2 H_2 in Transstellung, wie ich sie beim Brom angenommen habe, die zu Formel I führen würde, ist aus dem später erörterten Grunde unwahrscheinlich.

[2]) C. Liebermann u. Scholz, Ber. 25, 950 (1892).

Nach der Theorie von J. Wislicenus sollte dieser β-Bromzimtsäure die Formel (I) zukommen, da sie durch Anlagerung von



I



II

HBr an Phenylpropiolsäure gebildet wird. Daß dieser Schluß aber sehr trügerisch ist, beweist die Tatsache, daß bei der Anlagerung von HBr, HCl und Brom an Acetylendicarbonsäure entweder ausschließlich oder doch in der Hauptsache statt der erwarteten Cisverbindungen Transverbindungen entstehen. Der Erklärungsversuch von J. Wislicenus, daß erst die erwartete Cisverbindung gebildet würde, die dann eine Umlagerung erfahre, ist als gescheitert anzusehen, da die auf anderem Wege dargestellten Cisverbindungen unter den gleichen Bedingungen nicht umgelagert werden.[1]) Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an dreifache Bindungen muß daher in der Regel durch kettenförmige Addition vor sich gehen, was auch wohl verständlich ist, da ja die antretenden Säuren stark dissoziiert und auch im Überschuß vorhanden sind. Welcher der beiden Bestandteile dabei die treibende Kraft ist, läßt sich nur vermuten; ich schließe auf das Halogen; dieses wird sich unter allmählicher Loslösung von Wasserstoff an der günstigsten Stelle progressiv addieren, und in demselben Maße wird sich am zweiten Kohlenstoffatom, aber an der entgegengesetzten Stelle, ein zweites Molekül Halogenwasserstoff mit seinem Wasserstoff anlagern. Dem obigen Additionsprodukt von HBr an Phenylpropiolsäure kann daher auch, und sogar wahrscheinlicher, die Formel II zukommen.

Für das Resultat bei der Reduktion ist das ohne Einfluß; denn β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure, welche in ihrer Konfiguration den beiden Formeln I und II entsprechen, geben bei der Reduktion dieselbe Crotonsäure. Wir dürfen daraus schließen, daß auch die beiden β-Bromzimtsäuren bei

[1]) A. Michael, Dies. Journ. [2] 46, 210 (1892).

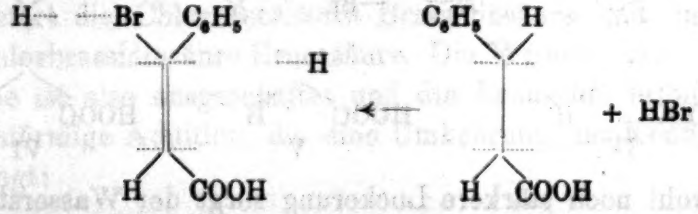
der Reduktion dieselbe Zimtsäure würden geben müssen. Da die entstehende Zimtsäure maleinoid ist, wie jetzt auch experimentell sicher begründet ist (Stoermer a. a. O.), müßte man allerdings schließen, daß der Crotonsäure die maleinoide und der Isocrotonsäure die fumaroide Konfiguration zukäme. Es würde dies nicht mit der Affinitätskonstante übereinstimmen, wie folgende Gegenüberstellung lehrt:

Allozimtsäure	0,0138	Crotonsäure	0,00204
Zimtsäure	0,00355	Isocrotonsäure	0,0036.

Zieht man aber den verschiedenen Charakter der in Frage kommenden Radikale Phenyl und Methyl mit in Rechnung, so kann diese Diskrepanz als bedeutungslos angesehen werden. Schwerer wiegt, daß Crotonsäure höher schmilzt als Isocrotonsäure.

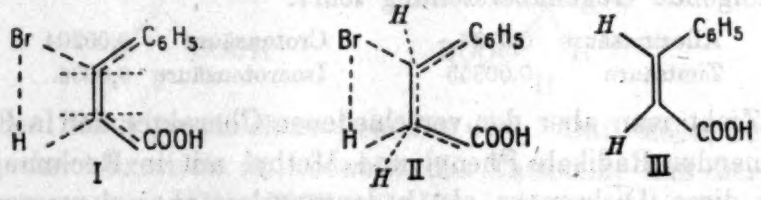
Wie dem auch sein mag, die Tatsache bleibt bestehen, daß die beiden verschieden konfigurierten Säuren bei der Reduktion zunächst unerwarteter Weise dieselbe Crotonsäure geben und daß man dies daher auch bei den Bromzimtsäuren erwarten darf. Es muß dann aber nach einem Grunde für diese Erscheinung gesucht werden.

Nach meiner Substitutionstheorie sollte bei Annahme der Formel I die Bildung einer fumaroiden Säure erwartet werden, da in dem Maße, wie Brom durch den naszierenden



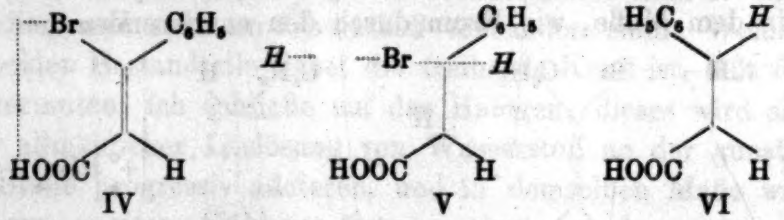
Wasserstoff losgelöst wird, C_6H_5 nachrückt und auf der entgegengesetzten Seite Platz und Affinitätsbeträge für ein zweites Wasserstoffatom frei werden. Denn naszierender Wasserstoff führt zur kettenförmigen Addition. So scheint es zunächst und es bestände ein unlösbarer Widerspruch. Sehen wir aber näher zu, wie unter Berücksichtigung der Nebenbindungen durch Splitterung von Valenzlinien die Konstitution des Phenylpropiolsäurebromhydrats eigentlich ist, so kommen wir zu dem Schluß, daß Brom gegen Wasserstoff (und umgekehrt) so stark splittern wird, daß sie fast mit einer Valenz mit

einander verknüpft sind. Dadurch ist es ermöglicht, daß die Olefinkohlenstoffatome mit einer vollen Doppelbindung verbunden sind, was ohnedem nicht der Fall wäre, weil sowohl Phenyl als Carboxyl einen erheblichen Affinitätsbetrag nach den olefinischen Kohlenstoffatomen entsenden. Der Bromverbindung kommt also die verfeinerte Formel I zu.



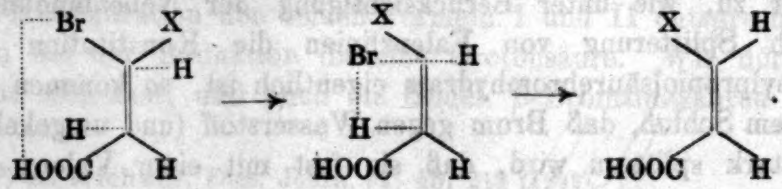
Naszierender Wasserstoff lagert sich mit zwei Atomen *progressiv* an die olefinische Doppelbindung (II). In dem Maße, wie dies geschieht, werden Brom und der ursprüngliche Wasserstoff weiter abgestoßen, so daß sie schließlich zusammen als Bromwasserstoff austreten, während Formel III entsteht. Beide Wasserstoffatome der Allosäure entstammten also dem naszierenden Wasserstoff.

Die entgegengesetzte Konfiguration IV wird sich ganz anders verhalten müssen. Eine Splitterung von Brom nach dem trans-ständigen Wasserstoff ist ganz ausgeschlossen. Für



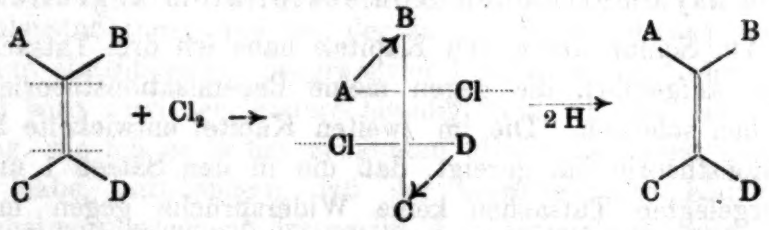
seine wohl noch stärkere Lockerung sorgt der Wasserstoff der Carboxylgruppe. Wird nun reduziert, so wird durch kettenförmige Addition von Wasserstoff an Brom zunächst V entstehen und weiter daraus VI.[1])

[1]) Die Reduktion kann auch nach folgendem Schema vor sich gehen, ohne das Ergebnis zu ändern:



Als treibende Ursache für den skizzierten Reaktionsverlauf habe ich die Nähe der Carboxylgruppe erkannt, weil nur dann die nötige Valenzlinienspaltung vorhanden ist. Fehlt die Carboxylgruppe oder steht sie zu entfernt, so ist der Reaktionsverlauf ein durchaus normaler, wie das Beispiel der isomeren Eruca- und Brassidinsäure lehrt.

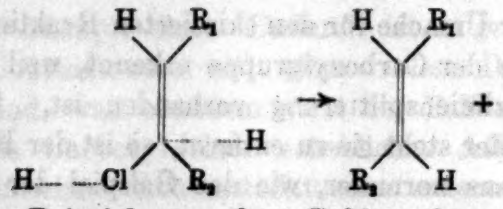
Beide Säuren vermögen an die Doppelbindung zwei Chlor zu addieren; durch Reduktion werden die ursprünglichen Säuren zurückgebildet. Da die Addition in Transstellung vor sich gehen dürfte, wird bei der Reduktion Bildung der Doppelbindung auch in Transstellung vor sich gehen müssen:



Spaltet man nun aus den beiden Dichlorsäuren durch alkoholisches Kali[1]) Chlorwasserstoff ab, so entstehen monochlorsubstituierte Olefinsäuren, aus Erucasäuredichlorid die Monochlorerucasäure und aus Brassidinsäuredichlorid die Monochlorbrassidinsäure. Reduziert man diese Monohalogensäuren so liefert die Chlorerucasäure Brassidinsäure und umgekehrt die Chlorbrassidinsäure Erucasäure. Die Wirkung der Carboxylgruppe ist also ausgeschaltet und die Reduktion erfolgt durch kettenförmige Addition, die eine Umkehrung der Konfiguration erzwingt:

---

[1]) Der Mechanismus der Halogenwasserstoffabspaltung durch alkoholisches Kali ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die von A. Michael beobachtete Tatsache, daß Halogenfumarsäuren vielmals rascher Halogenwasserstoff abspalten als Halogenmaleinsäuren, erklärt sich durch die enorme Lockerung des Halogens durch den cisständigen Wasserstoff der Carboxylgruppe und darf nicht ohne weiteres dahin verallgemeinert werden, daß Transstellung von Wasserstoff und Halogen die Halogenwasserstoffabspaltung begünstige. Es kommt nur auf die Lockerung des Halogens an (vgl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 210), die bei anderen Körpern in der Cisstellung größer sein kann. Deswegen ist auch die Konfiguration der β-Chlorcrotonsäuren durchaus nicht sicher.



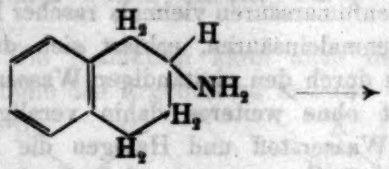
Diese Beispiele aus dem Gebiete der geometrischen Isomerie mögen genügen, um die Anwendbarkeit meiner Substitutitionstheorie für Konstitutionsbestimmungen bei Cistransisomerie zu zeigen.

III.

Racemisation bei Reaktionen, die nicht unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom angreifen.

Am Schluß des ersten Kapitels habe ich drei Tatsachenreihen aufgeführt, die gegen meine Racemisationstheorie zu sprechen scheinen. Die im zweiten Kapitel entwickelte Substitutionstheorie hat gezeigt, daß die in den Sätzen 1 und 3 niedergelegten Tatsachen keine Widersprüche gegen meine Racemisationstheorie enthalten. Es bleibt daher nur noch übrig zu beweisen, daß auch Satz 2 in Übereinstimmung mit meinen Theorien gebracht werden kann. Dieser Satz lautet: In vielen Fällen ist Racemisation bei Reaktionen zu verzeichnen, die scheinbar die unmittelbar mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome gar nicht berühren.

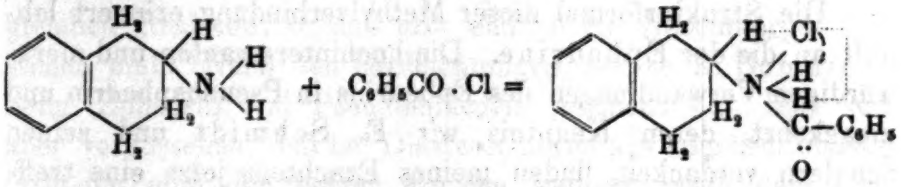
Das interessanteste Beispiel ist wohl das d-ac-Tetrahydro β-naphtylamin, von dem Pope und Harvey[1]) berichten, daß es bei der Kondensation mit Benzaldehyd oder bei der Acylierung zum größten Teil racemisiert wird. Aus dem Umstande, daß das aktive Benzylidentetrahydronaphtylamin beim Eritzen beständig ist, schließen sie, daß die Racemisation schon vor der Kondensation stattfände, und nehmen daher die intermediäre Umwandlung der Formel I in II an.



I II

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 74 und 206; Chem. C. 1900, I, S. 862 und 1901, I, S. 184.

Diese Annahme ist wenig wahrscheinlich. In meiner kurzen Mitteilung in der Chemikerzeitung (1912, S. 1328) habe ich eine andere Deutung mitgeteilt. Ich nehme an, daß auch hier zunächst eine Addition des Reagens am Tetrahydronaphtylamin stattfindet:



In diesem Additionsprodukt splittert Chlor gegen die Wasserstoffatome der Amidogruppe und des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, und bei der in der zweiten Phase der Reaktion stattfindenden progressiven Loslösung von Chlorwasserstoff wird auch der letztere beteiligt sein. Es ist dabei nicht nötig, wie ich es in der genannten Mitteilung zuerst noch getan habe, anzunehmen, daß der asymmetrische Kohlenstoff hierbei vorübergehend dreiwertig, d. h. symmetrisch wird. Vielmehr nehme ich jetzt ausschließlich an, wie ich es auch schon a. a. O. für wahrscheinlich angesehen habe, daß die Loslösung von Chlorwasserstoff allmählich erfolgt und daß in dem Maße, wie am asymmetrischen Kohlenstoffatom Affinitätsbeträge verfügbar werden, ein Wasserstoff vom Stickstoff herübergezogen wird. Da diese Addition kettenförmig ist, muß Waldensche Umkehrung die Folge sein.

Wenn also diese Reaktion allein zur Verwirklichung käme, müßte das durch Kondensation entstandene Reaktionsprodukt ausschließlich der antipodischen Konfiguration angehören. Da dies nicht der Fall ist, wird man daraus schließen müssen, daß zum größeren Teil — da ja die ursprüngliche Konfiguration überwiegt — der als Chlorwasserstoff abgespaltene Wasserstoff aus der Amidogruppe stammt. Der Betrag wird sich rechnerisch feststellen lassen, sobald die spezifischen Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials und der aktiven Reaktionsprodukte in absoluter Reinheit festgestellt sein werden.

Der von mir vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wird sich beweisen lassen; denn in dem Maße, wie man die am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt, wird die Halogenwasserstoffabspaltung unter Mitwirkung des

Wasserstoffs vom asymmetrischen Kohlenstoffatom überwiegen. Es wird daher zu erwarten sein, daß bei der Acylierung von n-Methyl-d-ac-tetrahydronaphtylamin der optische Antipode in überwiegender Menge entstehen wird. Versuche in dieser Richtung habe ich mit Herrn Laske begonnen.

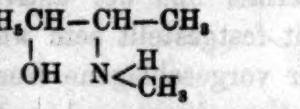
Die Strukturformel dieser Methylverbindung erinnert lebhaft an die der Ephedrine. Die hochinteressanten und merkwürdigen Verwandlungen des Ephedrins in Pseudoephedrin und umgekehrt, deren Kenntnis wir E. Schmidt und seinen Schülern verdanken, finden meines Erachtens jetzt eine treffliche Deutung. Die benachbarte Hydroxylgruppe wird für die Erklärung mancher Erscheinungen mit herangezogen werden müssen. In der Hauptsache aber ist es, wie ich im Gegensatz zu meiner früheren Anschauung[1]) hervorheben möchte, das die Methylimidgruppe tragende asymmetrische Kohlenstoffatom, an welchem die Umkehrungen vor sich gehen.

Wenn nun am Stickstoff auch noch das letzte Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt wird, wird bei der Acylierung durch Erhitzen mit Benzoylchlorid entweder eine Aufspaltung des Ringes unter Inaktivierung vor sich gehen müssen, wie sie beim Benzoylieren des Apomorphins, des Bulbocapnins und Corytuberins[2]) tatsächlich beobachtet worden ist, oder es muß eine Wanderung einer Methylgruppe nach dem asymmetrischen Kohlenstoff unter Konfigurationsumkehrung stattfinden.

Die Racemisation von Amidosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure oder Bariumhydroxyd ist auf dieselbe Weise zu deuten. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Reaktion statt, weil dabei die Lockerung des Wasserstoffs am asymmetrischen Kohlenstoffatom zu gering ist. Erst beim Erhitzen reicht sie aus, um in Verbindung mit hydrolytischer Dissoziation eine Struktur in folgendem Sinne zu ermöglichen (X = Cl oder OH):

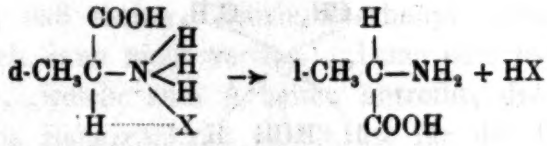
---

[1]) Arch. Pharm. 246, 566 (1908). Nachdem die Formel der Ephedrine jetzt auf



festgelegt ist, kommen meine damaligen Berechnungen auch wieder zu ihrem Rechte.

[2]) Ber. 35, 4384 (1902); Arch. Pharm. 249, 628 u. 654 (1911).

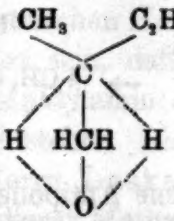


Der hierbei entstandene Antipode unterliegt natürlich der gleichen Reaktion, so daß also endlich ein Racemkörper entstehen muß. Nach den Beobachtungen, welche E. Schmidt[1]) beim Ephedrin und Pseudoephedrin gemacht hat, läßt sich aber voraussehen, daß bei Diastereomeren aus konstitutionellen Gründen eine der beiden Formen weniger rasch dem Umkehrungsprozeß unterliegen und daher eine vollständige Waldensche Umkehrung eintreten kann.

Der optische aktive Amylalkohol (Methyläthyläthylalkohol) geht durch Erhitzen für sich und durch Erwärmen mit Natronlauge in den Racemkörper über; ebenso werden seine Ester beim Erhitzen racemisiert. Da am asymmetrischen Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom steht, das durch das Sauerstoffatom der benachbarten Carbinolgruppe gelockert ist, fallen diese Tatsachen bereits in den Rahmen meiner Racemisationstheorie, da beim Erhitzen die Lockerung bis zur elektrolytischen Dissoziation gesteigert werden kann. Anders liegt es mit der Tatsache, daß bei der Einwirkung von Natrium auf den Alkohol, also bei der Alkoholatbildung, auch ohne Erwärmung, bereits Racemisation eintritt, da ja hier anscheinend nur das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Natrium ersetzt wird. Berücksichtigen wir aber, daß das Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff (vgl. S. 352ff.) unter dem Einfluß der Hydroxylgruppe gelockert ist, daß also dieses Wasserstoffatom nach dem Hydroxylsauerstoff Valenzlinien splittert, so folgt weiter mit Notwendigkeit, daß der Wasserstoff der letzteren auch nach dem tertiären Kohlenstoff Valenzlinien splittern muß. Als Grenzzustand, der allerdings erst beim Erhitzen erreicht wird, wobei ja auch Racemisation eintritt, haben wir daher die nachstehende Formel:

---

[1]) Apoth.-Ztg. 26, 368 (1911).



Bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Wasserstoff mit einem größeren Affinitätsbetrag an Sauerstoff, der andere an das tertiäre Kohlenstoffatom geknüpft. Bei der Einwirkung von Natrium wird aber auch der letztere genügend gelockert sein, um seinen Platz dem Natrium abzutreten. Zum mindesten ist also eine starke Racemisation zu erwarten, wenn nicht eine vollständige. Was bei der Alkoholatbildung etwa nicht racemisiert sein sollte, wird als Alkoholat, das stärkeren Elektrolytcharakter besitzt, inaktiv werden müssen.

Schlußbemerkungen.

In den vorstehenden Abhandlungen habe ich die Vorgänge der Racemisation und Substitution von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte behandelt und dabei nur zwei kaum noch bestrittene Voraussetzungen benutzt, nämlich die Wirkung der Affinität im Raume und die davon untrennbare Teilbarkeit der Affinität in kleinere Beträge als die sogenannten Valenzen.

Mit diesen Mitteln habe ich in vielen Fällen den Verlauf der Substitution gewissermaßen voraussagen können; in andern Fällen konnte ich zeigen, daß der Mechanismus einer Reaktion sicher anders ist, als man bisher anzunehmen gewöhnt war, und konnte dabei einen Einblick in den feineren Verlauf von Reaktionen geben, von denen wir bisher nur die Endprodukte gekannt haben. Es steht daher auch zu hoffen, daß meiner Theorie etwas Richtiges zugrunde liegt und sie vielleicht berufen ist, ein nützliches Werkzeug bei Konstitutionsbestimmungen zu werden. Daß ich bei allen beschriebenen Prozessen immer die richtige Deutung gefunden habe, wage ich nicht einmal zu hoffen. An mehreren Stellen habe ich vielmehr darauf aufmerksam gemacht, daß das vorhandene experimentelle Material noch nicht zu einer präzisen Formulierung ausreicht. Vielleicht wird sich auch, wenn unser Wissen sich weiter vertieft haben

wird, zeigen, daß meine Theorie überhaupt unzulänglich ist. Sie wäre auch dann nicht wertlos. „Denn eine jede Ansicht," sagt Liebig, „welche zum Arbeiten antreibt, den Scharfsinn weckt und die Beharrlichkeit erhält, ist für die Wissenschaft ein Gewinn; denn die Arbeit ist es, welche zu Entdeckungen führt."

Experimenteller Teil.

1. Tropasäureäthylester

(mitbearbeitet von Herrn **Max Kuntze**).

Racemische Tropasäure wurde nach dem Verfahren von Ladenburg[1]) durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes in d- und l-Tropasäure zerlegt. Die aktiven Säuren, welche nach ihrem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +71{,}6^0$ und $-72{,}2^0$ als rein anzusprechen waren, wurden in die Silbersalze verwandelt und darauf mit Jodäthyl behandelt.

Die Äthylester waren dickflüssig. Das spezifische Drehungsvermögen betrug für den d-Ester in absolutem Alkohol ($c = 9{,}008$) $[\alpha]_D^{14} = +46{,}6^0$, für den l-Ester ($c = 9{,}892$) $[\alpha]_D^{12} = -47{,}5^0$.

Das Drehungsvermögen änderte sich in diesen Lösungen auch bei wochenlanger Aufbewahrung nicht merklich.

Inaktivierung durch alkoholische Kalilauge.

0,4504 g d-Ester wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 0,5 ccm absolut alkoholischer Kalilauge vom Titer 1,045 versetzt und bei $+8^0$ mit absolutem Alkohol zu 10 ccm aufgefüllt. Die völlig blanke, schwach gelbliche Lösung wurde im 1 dm-Rohr, das durch Wasserspülung auf 8^0 temperiert wurde, im Landolt-Lippichschen Polarisationsapparat beobachtet. Die erhaltenen Werte sind in nachstehender Tabelle niedergelegt. Die erste Beobachtung konnte 5 Minuten nach der erfolgten Mischung gemacht werden.

0,4946 g l-Ester wurden mit 0,6 ccm absolut alkoholischer Kalilauge (Titer 1,045) versetzt und bei $+9^0$ auf 10 ccm aufgefüllt, sonst aber unter den gleichen Verhältnissen wie der d-Ester untersucht.

Beide Lösungen färbten sich gegen Ende der Untersuchung dunkler

[1]) Ber. **22**, 2591 (1889) und Amenomiya, Arch. Pharm. **240**, 501 (1902).

und trübten sich leicht, so daß die letzten Ablesungen nicht sehr genau sind.

d-Ester		l-Ester	
Einwirkungsdauer in Minuten	α_D^8	Einwirkungsdauer in Minuten	$\alpha_D^{9°-11°}$
5	+ 1,77°	2	− 2,17°
25	+ 1,24°	7	− 1,75°
35	+ 0,99°	23	− 1,00°
55	+ 0,70°	39	− 0,43°
67	+ 0,52°	54	− 0,28°
82	+ 0,39°	74	− 0,15°
97	+ 0,31°	89	− 0,09°
112	+ 0,24°	114	− 0,07°
142	+ 0,11°	132	− 0,03°
170	+ 0,07°	158	Ablenkung nicht mehr erkennbar
180	+ 0,04°		
212	Ablenkung nicht mehr erkennbar		

Die etwas schnellere Inaktivierung des l-Esters ist auf die höhere Temperatur zurückzuführen, die in den ersten 45 Minuten zeitweilig bis auf 11° gestiegen war. Auch war die Hydroxylionenkonzentration etwas höher.

Beide Reaktionsprodukte wurden auf die freien Säuren verarbeitet. Zu dem Zwecke wurden die Lösungen mit Wasser verdünnt, nach eingetretener Verseifung der Ester mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die verbleibende Säure war rein weiß und vollkommen inaktiv.

2. Versuche zur Inaktivierung der aktiven Tropasäuren.

a) Mit alkoholischer Kalilauge.

0,2 g d-Tropasäure wurden in Alkohol von 50 Gewichtsprozent zu 10 ccm aufgelöst. Je 5 ccm wurden mit 1 und 5 ccm wäßrig-alkoholischer Normalkalilauge versetzt und nötigenfalls auf 10 ccm mit 50 prozent. Alkohol verdünnt. Der Drehungswinkel betrug in beiden Fällen + 0,4° (l = 1) und war nach 14 Tagen noch unverändert.

b) Mit Chinolin.

0,498 g d-Tropasäure wurden mit wasserfreiem, frisch destilliertem Chinolin zu 10 ccm aufgelöst. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D^{17} = +2{,}94°$,

woraus sich $[\alpha]_D^{17}$ zu + 59,04° berechnet. Nach zehntägigem Stehen war keine Verringerung des Drehungswinkels zu beobachten. Bei zweistündigem Erhitzen auf 40°—50° und halbstündigem auf 100° färbte sich die Lösung; eine Veränderung des Drehungsvermögens trat aber nicht ein. Das Ergebnis war das gleiche, als auf 150° im Einschlußrohr erhitzt wurde. Endlich wurden die Bedingungen gewählt, welche Emil Fischer[1]) für die Umlagerung der Pentaoxycapronsäuren benutzt hat: Nach Zugabe von 1 g Wasser wurde 20 Minuten lang auf 150° — 155° im Ölbade erhitzt und nach der Entfernung des Wassers noch 40 Minuten auf 144°. Die Lösung war nunmehr so dunkel, daß eine Ablesung des Drehungsvermögens nicht mehr möglich war.

Das Reaktionsprodukt wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und ausgeäthert. Der beim Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umgelöst und zur Entfernung entstandener Atropasäure mit Benzo gewaschen.

Die noch nicht ganz reine Säure zeigte $[\alpha]_D^6 = +61{,}3°$ ($c = 1{,}5$, $l = 1$, $a = +0{,}92°$). Das etwas geringere Drehungsvermögen ist nicht auf Racemisation zurückzuführen, sondern auf einen Gehalt an Verunreinigungen, die bei der geringen Menge (0,15 g) der wiedergewonnenen Säure nicht ganz entfernt werden konnten.

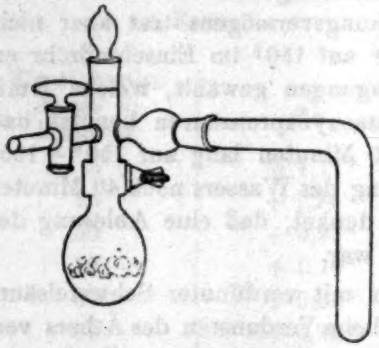
3. Hyoscyamin.

Es galt zu entscheiden, ob die von E. Schmidt[2]) beobachtete Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch 5—6 stündiges Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder etwas darüber als die Folge thermischer Wirkung oder elektrolytischer Dissoziation aufzufassen sei. An letztere konnte schon aus dem Grunde gedacht werden, weil das Glas als ausreichende Quelle für Hydroxylionen anzusehen war, wenn nicht die Gegenwart von Wasser absolut ausgeschlossen war. Von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, sollen nur zwei mitgeteilt werden, die vollständig eindeutig beweisen, daß die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin auch in diesem Falle auf elektrolytische Dissoziation zurückzuführen ist.

1. In dem rechtwinkligen Quarzrohr des umstehenden Apparates wurde zerriebenes Hyoscyamin vom spezifischen Drehungsvermögen

[1]) Ber. 23, 799 (1890). [2]) Ber. 21, 1829 (1888).

$[\alpha]_D^{20} = -22°$ bei geringem Vakuum 6 Monate lang durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Darauf wurde der senkrechte Schenkel in eine siedende, gesättigte Kochsalzlösung (108°) eingetaucht. Nach 6 Stunden wurde abgekühlt und das geschmolzene Alkaloid auf sein optisches Verhalten in absolut-alkoholischer Lösung geprüft. Es war vollständig inaktiv geworden. Zum Überfluß wurde das Chloroaurat dargestellt, das die Eigenschaften des Atropinchloroaurats aufwies.



2. 0,145 g Hyoscyamin wurden in demselben Apparat bei einem Druck von 0,1—3,0 mm Quecksilber und einer konstanten Temperatur von 99,6—100,2° (also nahe, aber unter dem Schmelzpunkt) sublimiert.[1]) Erst nach 180 Stunden war die Sublimation beendet. Das an den kälteren Teilen kondensierte Alkaloid bestand aus rein weißen, drusenförmig angeordneten Nadeln. Der Rohrinhalt wurde in 14 ccm absolutem Alkohol gelöst. α_D betrug im 2 dm-Rohr $-0{,}45°$; daraus berechnet sich $[\alpha]_D$ auf $-22°$.

Diese beiden Versuche beweisen, daß Wärme allein keine racemisierende Wirkung ausübt. Daher kann auch die im ersten Versuch beobachtete Racemisation nur auf elektrolytische Dissoziation, die bereits beim Schmelzen des trocknen Alkaloids eintritt, zurückgeführt werden. Eine Hydroxylionenwirkung des basischen Teils des Hyoscyamins ist wohl ausgeschlossen. Es muß daher Ionisation des pseudosauren Teils angenommen werden, die allerdings durch die Möglichkeit der inneren Salzbildung mit der basischen Hälfte begünstigt wird. Hierin erblicke ich einen Beweis für die Ionisationsfähigkeit des Wasserstoffs am α-ständigen Kohlenstoffatom der Tropasäureester. Möglicherweise handelt es sich auch um eine Konkurrenz-Reaktion, wie ich sie bei der Natriumalkylatbildung des Amylalkohols besprochen habe.

Breslau, Weihnachten 1912.

---

[1]) Inzwischen hat auch Robert Eder gezeigt, daß Hyoscyamin bei vermindertem Druck unzersetzt sublimierbar ist. Dissertation, Zürich 1912.

Das Benzolproblem;

von

Hans von Liebig.

Die Gebhardsche Entgegnung[1]) auf meine Abhandlung über die Armstrongsche Benzolformel[2]) berührt zwei grundsätzliche Fragen, auf die ich eingehen möchte. Zunächst die Teilbarkeit der Valenz. Gebhard knüpft an mein Beispiel der „lockerer gebundenen" Carboxyle an und sieht darin eine Art Zugeständnis an die Partialvalenzenhypothese. Nun ist natürlich eine schwächere Kraft der Bindung noch keineswegs eine geteilte Kraft; man braucht sich die locker gebundene Carboxylgruppe nur infolge irgend welcher Umstände räumlich weiter entfernt von dem bindenden Atom zu denken, als die fest gebundene, so ist die Lockerheit völlig erklärt; trotzdem wird die ganze vorhandene Kraft in dem einen Fall ebenso verbraucht wie in dem anderen. Gebhard definiert Wertigkeit nach der Kraftmenge; ein Atom ist einwertig, wenn es die Kraft hat, ein Atom Wasserstoff abzusättigen. An sich ist gegen die Definition nichts einzuwenden; wenn ich sage:[3]) „Vierwertig ist ein Element, wenn sein Atom mit vier Atomen eines einwertigen oder zwei Atomen eines zweiwertigen oder einem Atom eines vierwertigen Elements eine chemische Verbindung zu liefern vermag", so ist natürlich in dem vierwertigen Atom der nötige „Kraftvorrat" zur Bindung vorausgesetzt. Der wesentliche Unterschied liegt an anderer Stelle. Nach der älteren Auffassung, die ich vertrete, bedeutet die Wasserstoffwertigkeit auch energetisch ein Elementarquantum von Bindungsenergie, ähnlich wie die negativen Elektronen, die ja mit der Valenz in engem Zusammenhang stehen, Elementarquanten der Elektrizität sind.

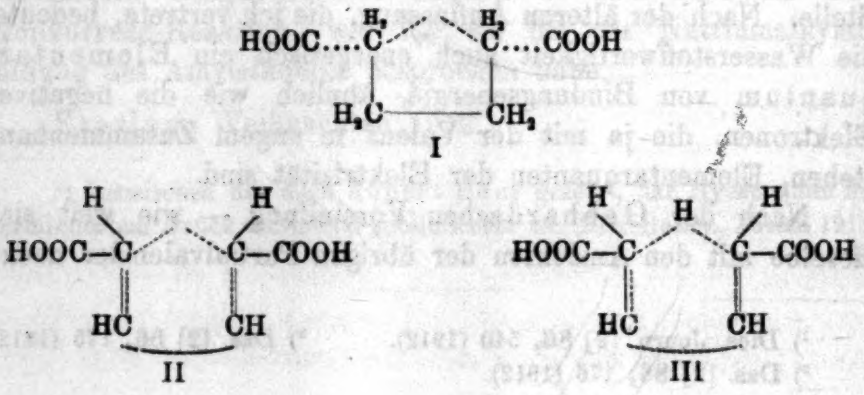
Nach der Gebhardschen Vorstellung — wie weit sich dieselbe mit den Ansichten der übrigen Partialvalenzler deckt,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 540 (1912). [2]) Das. [2] 86, 175 (1912).
[3]) Das. [2] 86, 176 (1912).

läßt sich nicht entscheiden, weil klar durchgearbeitete Vorstellungen über die Partialvalenzen sich nirgends finden — ist die Wasserstoffwertigkeit nicht ein Minimalgrenzquantum, sondern bereits eine obere Grenze. Wenn diese Vorstellung streng durchgeführt wird, so verfügen die verschiedenen Elemente über die verschiedensten Bindungsenergien; wenn man z. B. das Sauerstoffatom als zweiwertig bezeichnet — von der Vierwertigkeit sei hier abgesehen —, so würde das in meinem Sinne bedeuten, das Sauerstoffatom besitze zwei gleiche Bindungsenergiequanten, die für die Absättigung der Bindungsquanten zweier Wasserstoffatome genau ausreichen; nach der Gebhardschen Auffassung bedeutet es lediglich, das Sauerstoffatom besitze mindestens so viel Kraft, um zwei, nicht aber so viel, um drei Atome Wasserstoff zu binden; d. h. quantitativ kann die dem Sauerstoff zur Verfügung stehende Bindungsenergie jeden Wert zwischen der unteren Grenze der Zwei- und der oberen Grenze der Dreiwertigkeit besitzen.

Sowohl dieser besondere Gebhardsche Wertigkeitsbegriff als die Teilbarkeitshypothese überhaupt führen notwendig zu Folgerungen, die sich experimentell verwirklichen lassen müßten. Nehmen wir etwa rein hypothetisch als Grundstoff eines darzustellenden Körpers die Adipinsäure I. Durch irgendwelche Substitutionen sollen nun die Carboxylgruppen stark „gelockert" werden; dann sind sie nach Gebhardscher Auffassung nur mehr mit einem Teil ihrer Valenz an die Kohlenstoffatome gebunden; der übrige Teil ist frei und steht zur Verfügung, wie das in I. bereits angedeutet ist. Dieselbe Erscheinung würde bei Annahme konjugierter Doppelbindungen nach Thiele eintreten. II.



Nun müßte es doch wohl nach der Partialtheorie experimentell gelingen, wenn nicht bei diesem, so bei einem anderen Körper, die Lockerung so weit zu treiben, daß die freie Restaffinität etwa $^1/_2$ Wasserstoffwertigkeit entspricht; in der Benzoltheorie Gebhards und Thieles wird ja die Halbierung tatsächlich angenommen. Da nun nach der Partialtheorie im allgemeinen und der Gebhardschen Theorie im besonderen für die Bindungen nur die Kraftquanten in Betracht kommen, muß es ganz gleichgültig sein, ob z. B. ein Wasserstoffatom von einer von einem einzelnen Atom ausgehenden ganzen Wertigkeit gebunden wird, oder von zwei von zwei Atomen ausgehenden halben Wertigkeiten; unter den angenommenen Bedingungen müßten also die Körper I und II sich leicht in einen Körper mit einem nach III gebundenen Wasserstoffatom mehr überführen lassen; d. h. die Partialvalenzler können einen ganz exakten und kaum widerlegbaren Beweis ihrer Theorie erbringen, indem sie Körper darstellen von der Art des genannten, welche dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht mehr entsprechen. Ehe dieser Beweis erbracht ist besteht eine Notwendigkeit zur Annahme der Teilbarkeitshypothese nicht. Ich bemerke nebenbei, daß sich dieselbe Forderung auch aus der Form ergeben würde, die Stark seiner Valenzelektronenhypothese erteilt hat; an der Beteiligung der Elektronen bei der Valenz ist nach dem Faradayschen Gesetz kaum zu zweifeln; aber der bloße Ausgleich des Quantums negativer Elektrizität des negativen Elektrons durch das gleiche Quantum positiver des oder der Restatome scheint mir zur Erklärung der Bindungserscheinungen, der chemischen „Verwandtschaft" usw. nicht zu genügen. Es müssen hier noch irgendwelche Umstände mitspielen, die wir vorläufig nur mit dem nichtssagenden Wort „chemisch" bezeichnen können und die wahrscheinlich trotz Einstein und Ostwald nicht energetischer, sondern materieller Natur sind.

Und nun zum zweiten Punkt. Die Thielesche Formel des Benzols IV lege ich dahin aus, daß die Kohlenstoffatome durch zwei Ringe zusammengehalten werden, einen Ring von ganzen Bindungen V und einen zweiten von halben VI. Da die zusammenhaltende Kraft des zweiten Ringes VI höchstens die Hälfte der in dem Ring V herrschenden betragen kann,

IV

V

VI

muß ein solcher Ring allen Spreng- und Additionsreaktionen viel weniger Widerstand leisten, als ein Ring mit ganzen Bindungen; d. h. das Gebilde IV müßte verhältnismäßig leicht in ein Hexamethylenderivat übergehen, was bekanntlich nicht der Fall ist. Diese Auslegung erklärt Gebhard für einen Trugschluß. Wenn ich seinen Gedankengang recht verstehe, kann man den Unterschied zwischen seiner und meiner Auffassung etwa in folgendem groben Bilde ausdrücken. In einer gewöhnlichen C—C-Bindung seien die Atome durch ein Drahtseil, gewunden aus, sagen wir, 10 Einzeldrähten, miteinander verbunden. In der Thieleschen Benzolformel sind nun nach meiner Auslegung die C-Atome durch zwei Drahtseile miteinander verkoppelt, durch ein gewöhnliches von 10 Drähten und durch ein zweites, das aus nur 5, sonst gleichstarken, Drähten gewunden ist; nach der Gebhardschen Deutung ist diese Vorstellung falsch; statt meiner zwei Seile hätte man sich ein einziges Seil, das aus 15 Drähten gewunden ist, als Bindung vorzustellen. Denkt man sich nun die angreifenden chemischen Kräfte etwa in Form einer scharfen Drahtzange, so wäre nach meiner Deutung ein Seilring vorhanden, den die Zange bedeutend leichter durchtrennt, als etwa den Ring im Hexamethylen, und ein zweiter, der ungefähr ebenso viel Widerstand leistet, als der Hexamethylenring; nach der Gebhardschen Deutung ist dagegen nur ein Seilring vorhanden, der noch bedeutend schwerer zu durchschneiden ist, als der Hexamethylenring. Es fragt sich nun, wo hier der Trugschluß ist. Die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom hat uns zu der Vorstellung von den räumlich verteilten und die Spannungstheorie zu der Lehre von den in bestimmten Richtungen ausstrahlenden Valenzenergien geführt. Meiner Ansicht nach zwingen beide Theorien mit Notwendigkeit zu der Vorstellung getrennt wirkender Kräfte auch bei mehrfach gebundenen Atomen, wie ich sie meinen Ausführungen zugrunde legte; für die Annahme einer Summationswirkung mehrfacher Bindungen liegt meines Wissens kein einziger Anhaltspunkt vor.

Über die Möglichkeit, auch bei meiner Deutung der Kekuléschen Formel Voraussagen über die Reaktionsfähigkeit zu machen, möchte ich mich hier nicht auslassen; eine Andeutung über Reaktionsverlauf auf Grund meiner Doppelbindungstheorie habe ich an anderer Stelle[1]) gegeben.

Mit der Partialvalenzentheorie läßt sich tatsächlich, das gebe ich Gebhard gerne zu, viel erklären. Aber die vielseitige Anwendungsmöglichkeit haben die guten Theorien mit jenen gemeinsam, die sich wegen ihres Mangels an scharfer Durcharbeitung und fester Grenzen beliebig in die Länge und Breite ziehen lassen. Die Philosophen älteren Schlages vermochten mit ihren Theorien ganze Weltsysteme zu erklären, nicht, weil die Theorien so vortrefflich waren, sondern weil sie elastisch genug waren, um alles in ihnen unterbringen zu können. Die Gefahr, die in solchen Theorien für die Naturwissenschaften liegt, ist die, daß Probleme als gelöst betrachtet werden in einem Zeitpunkt, wo noch Rätsel in jeder Richtung vorliegen und die Forschung eigentlich erst einzusetzen hätte.

Über einige Tetramethylammoniumverbindungen;

von

Prof. Dr. **Jaroslav Milbauer.**

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.]

Perchlorsaures Tetramethylammonium.

Diese Substanz kann leicht durch Sättigung der Perchlorsäure (spez. Gew. 1,125 v. E. Merck, Darmstadt) mit einer wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxydlösung bereitet werden. Die Lösung wird auf Lackmus neutralisiert, sodann mit einigen Tropfen Perchlorsäure schwach angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Gegebenenfalls kann man das Salz auch mit Alkohol ausfällen, die kleinen Krystalle ab-

---

[1]) Ann. Chem. 360, 138 Anm. (1908).

saugen, mit Eiswasser auswaschen und aus heißem Wasser umkrystallisieren. Der Körper wird zuletzt entweder über konz. Schwefelsäure oder im Lufttrockenschrank bei 110° getrocknet.

Einfacher ist es, dieses Salz aus den leicht löslichen Tetramethylammoniumverbindungen, z. B. Sulfat, durch direkte Fällung mit Perchlorsäure im Überschuß darzustellen; eine besonders rasche Abscheidung der Krystalle wird in Gegenwart von Alkohol erzielt, wobei dieselben mit Alkohol ausgewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert folgende Zusammensetzung besitzen:

Gef.:			Ber. f. $N(CH_3)_4ClO_4$:
$N(CH_3)_4$	45,22	46,02	45,56 %
ClO_4	54,66	54,34	54,44 „
	99,88	100,36	100,00 %.

Die $N(CH_3)_4$-Gruppe wurde nach vorherigem Kochen mit konz. Schwefelsäure nach Kjeldahl als NH_3 bestimmt. Die Menge der Perchlorsäure wurde dagegen in der Weise ermittelt, daß dieselbe durch vorsichtiges Verschmelzen mit Soda reduziert und zu NaCl verwandelt wurde.

Das perchlorsaure Tetramethylammonium, $N(CH_3)_4ClO_4$, bildet weiße, neutral reagierende Krystalle, welche zum Unterschied von $KClO_4$ geschmacklos sind; sie enthalten kein Wasser eingeschlossen, so daß sie beim Erhitzen nicht prasseln. Beim stärkeren Erhitzen verbrennen sie unter Verpuffung und gleichzeitiger Violettfärbung der Flamme. In 100 T. kaltes Wasser werden 1,126 T. Salz gelöst; mit Rücksicht auf diese geringe Löslichkeit wollte man auf diesem Salze eine gewichtsanalytische Methode zur Tetramethylammoniumbestimmung gründen, es wurde jedoch hiervon Abstand genommen, denn die Löslichkeit dieses Salzes im Alkohol wurde zu stark gefunden (100 T. Alkohol lösen 0,04 T. Salz).

Im Äther ist es unlöslich, durch Alkalilaugen wird es nicht angegriffen, ebenso wie von gewöhnlichen Reduktionsmitteln in wäßriger Lösung. Mit konz. Schwefelsäure während einiger Stunden erhitzt wird es zu Ammoniumsulfat oxydiert.

Permangansaures Tetramethylammonium

wurde durch gegenseitige Einwirkung von berechneten Mengen

Baryumpermanganat und Tetramethylammoniumsulfat in wäßriger Lösung gemäß der Gleichung:

$$Ba(MnO_4)_2 + [N(CH_3)_4]_2SO_4 = 2\,N(CH_3)_4MnO_4 + BaSO_4$$

erhalten und zwar in der Weise, daß das Filtrat mit keiner von beiden Substanzen reagierte. Das ausgeschiedene Baryumsulfat wurde abfiltriert und die violettgefärbte Lösung am Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich feine Nadeln bzw. aus verdünnteren Lösungen schöne Prismen aus, welche herausgenommen und am Tonteller abgepreßt wurden.

Die MnO_4'-Gruppe wurde in der Weise bestimmt, daß man sie entweder durch vorsichtiges Erhitzen mit Oxalsäure in Mn_3O_4 überführte, oder es wurde eine Titration mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure vorgenommen. Die $[N(CH_3)_4]'$-Menge wurde durch Kochen der Substanz mit konz. Schwefelsäure und Überführen in schwefelsaures Ammon ermittelt.

	Gef.:		Ber.:
MnO_4'	62,02	61,30	61,66 %
$[N(CH_3)_4]'$	37,96	38,29	38,34 „
	99,98	99,59	100,00 %.

Das permangansaure Tetramethylammonium, $N(CH_3)_4MnO_4$, bildet tetragonale, purpurrot gefärbte, undurchsichtige Krystalle von ähnlichem Geschmack wie das Kaliumpermanganat. In trockener Luftatmosphäre ist es beständig, während es sich in Gegenwart von Feuchtigkeit schnell zersetzt. Im trockenen Zustand erhitzt, explodiert es heftig, wobei in den Verbrennungsgasen der Geruch von Trimethylamin leicht wahrnehmbar ist. In übrigen Eigenschaften ist es ähnlich dem entsprechenden Kaliumsalze und ist außerdem isomorph dem eben beschriebenen Perchlorat.

Dithionsaures Tetramethylammonium.

Analog wie die vorangehenden wurde auch diese Verbindung bereitet; es wurden nämlich eine konz. Baryumdithionat- und Tetramethylammoniumsulfatlösung so miteinander vermischt, daß das Filtrat vom abgeschiedenen Baryumsulfat mit keiner der beiden Lösungen Niederschlag lieferte:

$$BaS_2O_6 + [N(CH_3)_4]_2SO_4 = BaSO_4 + [N(CH_3)_4]_2S_2O_6.$$

Die so erhaltene Salzlösung schied nach längerem Stehen sehr schöne, farblose, glänzende und durchsichtige Krystalle aus.

Die S_2O_6''-Gruppe wurde nach vorherigem längerem Kochen der Verbindung mit Salpetersäure als SO_4'' bestimmt. Das Kation ermittelte man entweder durch N-Bestimmung nach Kjeldahl oder es wurde als Chlorplatindoppelsalz gefällt und gewogen.

	Gef.:		Ber. f. $N(CH_3)_4SO_3$:
$N(CH_3)_4$	47,80	47,90	48,06 %
SO_3	51,93	52,10	51,94 „
	99,73	100,09	100,00 %.

Das dithionsaure Tetramethylammonium, $[N(CH_3)_4]_2S_2O_6$, bildet regelmäßige, an der Luft leicht zerfließende Krystalle (Kombination von Würfel und Oktaeder), welche einen rein bitteren Geschmack besitzen. Im Kolben erhitzt prasselt die Substanz und schmilzt unter Zersetzung und gleichzeitiger Sulfatbildung:

$$[N(CH_3)_4]_2S_2O_6 = [N(CH_3)_4]_2SO_4 + SO_2.$$

Im Wasser ist es sehr leicht löslich und es sind seine Lösungen auch in der Wärme beständig. Durch energische Oxydationsmittel wird es zu Sulfat verwandelt, konz. Schwefelsäure führt es bei längerem Stehen in Ammoniumsulfat über.

Rhodanwasserstoffsaures Tetramethylammonium entsteht analog wie die vorherbeschriebenen Verbindungen:

$$[N(CH_3)_4]_2SO_4 + Ba(CNS)_2 = 2\,N(CH_3)_4.CNS + BaSO_4.$$

Das Filtrat wird eingedampft, mit heißem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und stehen gelassen; die ausgeschiedenen feinen Nadeln werden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol vollkommen rein erhalten.

Die Rhodanwasserstoffsäure wurde als Rhodansilber, der Schwefel als Baryumsulfat und die $N(CH_3)_4$-Gruppe in der Form des Chlorplatindoppelsalzes bestimmt.

	Gef.:		Ber.:
$N(CH_3)_4$	56,56	55,50	56,06 %
CSN	43,52	43,65	43,94 „
	100,08	99,15	100,00 %.

Das rhodanwasserstoffsaure Tetramethylammonium, $N(CH_3)_4CNS$, bildet feine weiße, verfilzte, in Wasser sehr, in Alkohol gut lösliche Nadeln, welche zum Unterschiede von Kaliumrhodanat beim Erhitzen zwar schmelzen, jedoch weder braun noch blau werden. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt. Die Oxydationsmittel führen eine langsame Oxydation herbei: Wasserstoffsuperoxyd, verdünnte Salpeter-

säure, Chlorwasser und Bromwasser erzeugen in dessen Lösungen eine braune Färbung bis Niederschlag, welcher, ähnlich wie es bei den Alkalirhodanaten der Fall ist, beim Erhitzen vollständig verschwindet. Beim Schmelzen mit Alkalien wird das Trimethylamin in Freiheit gesetzt.

Chlorzinnsaures Tetramethylammonium.

Eine konz. Tetramethylammoninmchloridlösung wurde in der Kälte mit so viel konz. Zinntetrachloridlösung versetzt, solange sich noch eben ein weißer, krystallinischer Niederschlag bildete; letzterer wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Über Schwefelsäure getrocknet bildet es ein weißes, aus mikrokrystallinischen Oktaedern zusammengesetztes Pulver. Seine wäßrigen Lösungen wurden infolge einer, jener dem chlorzinnsauren Ammon analogen Hydrolyse trübe und zwar desto stärker, je mehr Wasser vorhanden ist, gemäß der Gleichung:

$$[N(CH_3)_4]_2SnCl_6 + 4\,H_2O \rightleftarrows 2\,N(CH_3)_4Cl + 4\,HCl + Sn(OH)_4.$$

Auf diesem Umstande wurde die Analyse dieses Salzes basiert, das ausgeschiedene Hydroxyd wurde nämlich durch Glühen in Zinndioxyd verwandelt und im Filtrate die Chlorbestimmung vorgenommen.

	Gef.:		Ber. f. $[N(CH_3)_4SnCl_6]$:
Sn	24,72	25,20	24,80 %
$N(CH_3)_4$	30,51	30,47	30,85 „
Cl	45,30	44,62	44,35 „
	100,53	99,69	100,00 %.

Das chlorzinnsaure Tetramethylammonium, $[N(CH_3)_4]_2SnCl_6$, stellt rein weiße, oktaedrische Krystalle dar, welche im Wasser löslich sind. Seine wäßrige, in der Kälte beständige Lösung wird beim Kochen schnell hydrolytisch gespalten. Im festen Zustande erhitzt, wird es langsam zersetzt und mit Alkalien geschmolzen wird Trimethylamin frei.

Bromzinnsaures Tetramethylammonium

wurde wie folgt bereitet:

10 g Tetramethylammoniumbromid und 17 g Zinntetrabromid[1]) wurden je in der kleinsten Menge kalten Wassers ge-

[1]) Raýman u. Preis, Ann. Chem. 233, 324.

löst, die beiden Lösungen zusammengebracht, der ausgeschiedene Niederschlag abgenutscht, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse wurde auf ähnliche Weise wie vorher ausgeführt.

	Gef.:		Ber. f. $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$:
Sn	15,78	15,40	15,93 %
$N(CH_3)_4$	20,16	19,52	19,82 „
Br	63,98	63,90	64,25 „
	99,92	98,82	100,00 %.

Das bromzinnsaure Tetramethylammonium, $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$, bildet ein schwach gelbliches, aus mikroskopischen Oktaedern zusammengesetztes Pulver. Die erwähnte schwache Färbung ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren keineswegs beseitigen, so daß sie als spezifisch angesehen werden muß. Im Wasser ist es zwar löslich, unterliegt jedoch leichter einer Hydrolyse als die entsprechende Chlorverbindung. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Chlorzinnsalz.

Borsaures Tetramethylammonium.

In einer heißen Tetramethylammoniumhydroxydlösung wurde reine Borsäure gelöst, die Lösung von der überschüssigen Säure abfiltriert und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Die erhaltene Masse wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und analysiert.

	Gef.:		Ber. f. $[N(CH_3)_4]_2BrO_7 . 5H_2O$:
$2[N(CH_3)_4]'$	37,32	37,51	37,60 „
BrO_7''	39,41	39,06	39,55 „
$5H_2O$ (aus d. Differenz)	23,27	23,43	22,85 „
	100,00	100,00	100,00 %.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt, die Säure an Calciumoxyd gebunden und geglüht. Das Krystallwasser ermittelte man aus der Differenz.

Das borsaure Tetramethylammonium ist leicht wasserlöslich und bildet klare (wahrscheinlich trikline) Krystalle von hohem Brechungsvermögen. Beim Erhitzen verliert es Wasser und wird unter gleichzeitiger Grünfärbung der Flamme zersetzt.

Der Tetramethylammonium-Aluminiumalaun

scheint bei Zimmertemperatur nicht zu existieren, denn an-

läßlich meiner bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche schied sich aus einem Gemische von Aluminium- und Tetramethylammoniumsulfatlösungen stets nur ersteres krystallinisch aus.

Auch andere Tetramethylammoniumverbindungen wurden dargestellt. Das Tetramethylammoniumsulfid bereitete ich durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Tetramethylammoniumsulfat, das entsprechende Fluorid aus Fluorsilber und Tetramethylammoniumchlorid. Es wiesen jedoch diese bis jetzt dargestellten Präparate keine konstante Zusammensetzung auf, sie waren keine chemischen Individuen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Über die Kondensation des Dimethyl-α-resorcylsäurechlorides mit den Phenoläthern;

von

F. Mauthner.

Während das Chlorid der Dimethyl-β-resorcylsäure synthetische Bearbeitung bereits fand[1]), liegt über das Chlorid der Dimethyl-α-resorcylsäure nur ein Versuch von Kostanecki und Lampe[2]) in der Literatur vor. Insbesondere verdient aber die α-Verbindung ein größeres Interesse, seitdem O. Hesse[3]) in Flechtenstoffen das Divarin als dem Orcintypus zugehörige Verbindung erkannt hatte. Das Chlorid der Dimethyl-α-resorcylsäure war von den genannten Forschern zuerst aus der Dimethyl-α-resorcylsäure und Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt worden und sie verwendeten das Rohprodukt zu ihren Versuchen. Da es insbesondere bei der früher beschriebenen Verkettung der Phenol-

[1]) J. Tambor, Ber. 43, 1888 (1910).
[2]) Ber. 41, 1329 (1908).
[3]) Dies. Journ. [2] 83, 42 (1911).

carbonsäuren[1]) von Wichtigkeit ist, die Chloride der Phenoläthercarbonsäuren in reinem Zustande anzuwenden, so wurde das Chlorid in reiner Form isoliert. Dies gelingt leicht durch fraktionierte Destillation des rohen Produktes im Vakuum und man gewinnt so das Chlorid in krystallisierter Form. Es wurden zunächst aus diesem Chlorid und den verschiedenen Phenoläthern die entsprechenden Benzophenonderivate nach der Friedel und Craftsschen Reaktion gewonnen.

Experimenteller Teil.

3,5-Dimethoxybenzoylchlorid.

Die zur Darstellung obiger Verbindung nötige Dimethyl-α-resorcylsäure war zuerst von F. Tiemann und F. Streng[2]) durch Methylierung der α-Resorcylsäure mittels Jodmethyl erhalten worden. C. Bülow und G. Riess[3]) haben die Alkylierung der Säure mittels Dimethylsulfat durchgeführt. Für die Darstellung größerer Mengen dieser Äthersäure hat sich die nachfolgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen.

In einem Jenaer Literkolben löst man 50 g α-Resorcylsäure in einer erkalteten Mischung von 60 g Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser auf, kühlt auf Zimmertemperatur ab und fügt 67 g Dimethylsulfat hinzu. Der mit einem Korkstopfen verschlossene Kolben wird unter Kühlung mit kaltem Wasser und zeitweisem Lüften des Korkes 15 Minuten lang geschüttelt. Dann fügt man nochmals 67 g Dimethylsulfat hinzu und schüttelt nochmals 7 Minuten lang. Der Kolben wird hierauf mit einem Rückflußkühler versehen und 2 Stunden lang erhitzt. Zur Verseifung des in geringer Menge entstehenden Esters wird zu der Flüssigkeit eine Lösung von 15 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser hinzugegeben und 2 Stunden lang im Sieden gehalten. Die erkaltete Mischung wird hierauf mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausfallende Dimethoxybenzoesäure wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Der Körper wird 2 Tage lang auf dem Tonteller getrocknet und dann aus

---

[1]) Siehe nachfolgende Abhandlung.

[2]) Ber. 14, 2004 (1881); H. Meyer, Wien. Mon. 3, 429 (1889).

[3]) Ber. 35, 3901 (1902).

750 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die Dimethyl-α-resorcylsäure in Nadeln aus, die bei 180° schmelzen. Ausbeute 40 g. Durch Konzentrieren der alkoholischen Mutterlauge konnten noch weitere 14 g Äthersäure gewonnen werden. Der in Alkohol unlösliche Teil wog 1,5 g und wurde nicht weiter untersucht.

Kostanecki und Lampe[1]) haben aus der Dimethyl-α-resorcylsäure durch Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung das Dimethoxybenzoylchlorid gewonnen. Dieses Verfahren kann noch dadurch vereinfacht werden[2]), daß man ohne Lösungsmittel wie folgt chloriert: 39 g scharf getrocknete Dimethoxybenzoesäure wurden in einem Fraktionierkolben mit 46 g Phosphorpentachlorid vermischt und eine halbe Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Chlorid fraktioniert, im Vakuum destilliert, wobei der mittlere Anteil konstant bei 157°—158° unter 16 mm Druck überging und bald erstarrte. Ausbeute 33 g. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung aus Ligroin rasch umkrystallisiert und schmilzt so bei 35°—36°. Diese Bestimmung kann nur als angenähert genau betrachtet werden, da das Chlorid sich an der Luft verändert.

Zur näheren Charakterisierung der Verbindung wurden noch das Amid und Anilid dargestellt.

2,5 g gepulvertes Säurechlorid wurden mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak behandelt und unter öfterem Umrühren eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus viel Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 22 g. Seidenglänzende Nadeln, die bei 148°—149° schmelzen.

0,1412 g gaben 9,3 ccm N bei 16° und 764 mm.
0,1203 g gaben 0,2631 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N$:	Gef.:
C	59,66	59,64 %
H	6,07	5,94 „
N	7,73	7,68 „ .

Das 3,5-Dimethoxybenzamid löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. In Benzol und Ligroin löst es sich in

[1]) A. a. O. [2]) F. Mauthner, Ber. 42, 192 (1909).

der Wärme, schwer dagegen in der Kälte. In Petroläther ist die Verbindung fast unlöslich.

2,7 g Säurechlorid wurden in 30 ccm Äther gelöst und mit 1,4 g Anilin, in 5 ccm Äther gelöst, versetzt. Der Äther wurde dann verdampft und das zurückbleibende Anilid mit Wasser gut ausgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert bildet das Anilid farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei 124° bis 125° schmelzen. Ausbeute 3 g.

0,1448 g gaben 0,3709 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_3N$:	Gef.:
C	70,03	69,82 %
H	5,83	5,91 „
N	5,44	5,05 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. In Ligroin und Eisessig löst sie sich nur in der Wärme. In Petroläther ist die Substanz fast unlöslich.

3,5,4′-Trimethoxybenzophenon.

10 g 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid, 5,4 g Anisol wurden in 40 g Schwefelkohlenstoff gelöst und am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. In kleinen Anteilen wurden dann 7 g Aluminiumchlorid von Zeit zu Zeit hinzugefügt und 2 Stunden lang am Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und unveränderten Anisols der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahiert und öfter mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das Keton, welches zur weiteren Reinigung aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Ausbeute 7,4 g.

0,1270 g gaben 0,3283 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

	Ber. auf $C_{16}H_{16}O_4$:	Gef.:
C	70,58	70,49 %
H	5,88	5,98 „ .

Das 3,5,4′-Trimethoxybenzophenon bildet farblose Nadeln, die bei 97°—98° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform. In Eisessig ist der Körper sehr schwer löslich. In Petroläther und Ligroin

ist er fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Keton mit gelber Farbe auf.

3,5,3′,4′-Tetramethoxybenzophenon.

Obige Verbindung wurde aus 10 g Säurechlorid, 40 g Schwefelkohlenstoff, 6,9 g Veratrol und 7 g Aluminiumchlorid auf obige Weise gewonnen. Ausbeute 10,3 g. Aus Benzol umkrystallisiert bildet sie farblose Nadeln, die bei 114°—115° schmelzen.

0,1161 g gaben 0,2871 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_5$:	Gef.:
C	67,54	67,43 %
H	5,96	6,09 „ .

Das Keton ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und in warmem Benzol. In Eisessig ist die Substanz sehr schwer löslich und in Ligroin und Petroläther fast unlöslich. Lösungsfarbe in englischer Schwefelsäure gelb.

3,5,2′,4′-Tetramethoxybenzophenon.

Angewandt: 9 g Säurechlorid, 36 g Schwefelkohlenstoff, 6,1 g Resorcindimethyläther und 6,5 g Aluminiumchlorid. Das auf obige Weise zunächst ölig erhaltene Keton erstarrte nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator. Es wurde zunächst auf dem Tonteller getrocknet und dann aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 7,8 g. Farblose bei 73°—74° schmelzende Nadeln.

0,1683 g gaben 0,4170 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_5$:	Gef.:
C	67,54	67,51 %
H	5,96	6,13 „ .

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther. In Ligroin löst sie sich nur in der Wärme und ist in Petroläther fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Keton mit gelber Farbe auf.

3,5,3′,4′-Tetramethoxy-2′-oxybenzophenon.

Zur Kondensation wurde angewandt: 8,4 g Pyrogalloltrimethyläther, 40 g Schwefelkohlenstoff, 10 g Säurechlorid und 7 g Aluminiumchlorid. Das mit Äther aufgenommene Re-

aktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Der Äther enthielt einen alkaliunlöslichen Körper, der nach Entfernen des unveränderten Trimethylpyrogallols keinen scharfen Schmelzpunkt hatte und nicht näher untersucht wurde. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein Gemisch von 3,5-Dimethoxybenzoesäure und des Oxyketons ausfiel. Zur Trennung der beiden wurde das Produkt mehrmals mit verdünnter Sodalösung ausgekocht. Der unlösliche Teil wurde in verdünnter Natronlauge heiß gelöst, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Oxyketon wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6,4 g.

0,1113 g gaben 0,2612 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$:	Gef.:
C	64,15	63,99 %
H	5,66	5,99 „ .

Das Oxyketon bildet hellgelbe Krystalle, die bei 123° bis 124° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. In Ligroin und Eisessig ist die Verbindung schwer löslich. In Petroläther ist die Substanz fast unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit gelber Farbe gelöst.

3,5,2′,4′,6′-Pentamethoxybenzophenon.

Das zur Gewinnung obiger Verbindung nötige Trimethylphloroglucin wurde wie folgt gewonnen:

15 g Phloroglucin[1]) wurden in 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Am nächsten Tage wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, welcher den Phloroglucindimethyläther enthielt, in 96 ccm 10prozent. Natronlauge gelöst. Die alkalische Lösung wurde unter kräftigem Schütteln und äußerer Kühlung mit 25 g Dimethylsulfat[2]) — in drei Portionen — im Laufe einer halben Stunde versetzt. Dann wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt, hierauf 4 g Natriumhydr-

[1]) K. Albrecht u. W. Will, Ber. 17, 2098 (1884); W. Will, Ber. 21, 602 (1888).

[2]) Tutin u. F. W. Caton, Journ. chem. Soc. 97, 2064 (1910).

oxyd hinzugefügt und nochmals eine Stunde lang erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Äther ausgezogen und die Lösung mit verdünntem Alkali gewaschen. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Trimethylphloroglucin wurde der Dampfdestillation unterworfen und zur weiteren Reinigung in Äther aufgenommen und destilliert.

Zur Kondensation wurden angewandt: 5 g Säurechlorid, 4,2 g Trimethylphloroglucin, 20 g Schwefelkohlenstoff und 4 g sublimiertes Eisenchlorid. Ausbeute 2,1 g.

0,1186 g gaben 0,2824 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_6$:	Gef.:
C	65,06	64,93 %
H	6,02	6,05 „ .

Dieses Keton krystallisiert in kleinen Nadeln, die bei 132°—133° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform. In Alkohol löst sich die Verbindung leicht in der Wärme, schwer dagegen in Ligroin. In Petroläther ist die Substanz unlöslich.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Herrn St. Simonek ausgeführt worden.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, 11. Januar 1913.

Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren III;

von

F. Mauthner.

In zwei früheren Abhandlungen[1]) habe ich ein Verfahren zur Verkettung der Phenolcarbonsäuren angegeben, welches darin besteht, daß man die Chloride der Phenolcarbonsäuren mit den Estern der Oxycarbonsäuren unter bestimmten Versuchsbedingungen zur Reaktion bringt. Da verschiedene Pflanzenstoffe esterartig verkettete Phenolcarbonsäuren enthalten, anderseits in der letzten Zeit sich zeigte, daß einzelne

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); 85, 308 (1912).

Vertreter großer Körperklassen noch unbekannter Konstitution auch diesen Verbindungstypus enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Zahl von deren Vertretern noch viel größer ist. Viele Synthesen lassen sich besser mit den Äthern der Phenolcarbonsäuren ausführen, als mit den freien Phenolcarbonsäuren, und da man anderseits durch Alkylierung die natürlichen Produkte in die vollständig methylierten Derivate überführen kann, so ist eine sichere Identifizierung mit den synthetischen Produkten auf diesem Wege möglich. Es ist deshalb von Interesse, das Anwendungsgebiet dieses Verfahrens auf weitere Phenolcarbonsäuren zu prüfen. Diesen Überlegungen folgend, habe ich mich zunächst mit der Verkettung der α-Resorcylsäure beschäftigt. Aus dem Chlorid der Dimethyl-α-resorcylsäure konnten durch Verkettung mit den verschiedensten Oxycarbonsäuren ebenfalls die vollständig alkylierten Derivate erhalten werden. So wurde aus Paraoxybenzoesäuremethylester und Dimethyl-α-resorcylsäurechlorid der 3,5-Dimethoxybenzoylparaoxybenzoesäuremethylester erhalten. Aus demselben Chlorid wurde mit dem Metaoxybenzoesäureester einerseits der 3,5-Dimethoxybenzoylmetaoxybenzoesäuremethylester erhalten, anderseits mit dem 2,3-Oxynaphtoesäureester der 3,5-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphtoesäureester erhalten. In Übereinstimmung mit der Beobachtung früherer Forscher[1]) ist der 3,5-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphtoesäureester wie die bisher bekannten, an der Hydroxylgruppe substituierten Äther dieser Säure vollkommen farblos, während die freie 2,3-Oxynaphtoesäure und deren Ester gelb gefärbt sind. In gleicher Weise wurde aus der 3,5-Dimethyl-α-resorcylsäurechlorid und Vanillinsäure 3,5-Dimethoxybenzoylvanillinsäureester erhalten. Um die Eigenschaften der Isomeren kennen zu lernen, wurden noch außerdem das früher bereits zu Verkettungen angewandte Anissäurechlorid und das Trimethylgallussäurechlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen. Aus Anissäurechlorid und Metaoxybenzoesäureester wurde der Anisoylmetaoxybenzoesäuremethylester gewonnen. Schließlich konnte aus dem Trimethylgalloylchlorid und Metaoxybenzoesäureester der Trimethylgalloylmetaoxybenzoesäureester erhalten werden; dasselbe

[1]) R. Möhlau, Ber. 28, 3100 (1895).

Chlorid lieferte durch Verkettung mit dem 2,3-Oxynaphtoesäureester den Trimethylgalloyl-2,3-oxynaphtoesäureester.

Experimenteller Teil.

3,5-Dimethoxybenzoylparaoxybenzoesäuremethylester.

Die Darstellung des zur Gewinnung obiger Verbindung nötigen 3,5-Dimethoxybenzoylchlorides ist in der vorherigen Abhandlung beschrieben. Für die Reindarstellung der Körper ist es am zweckmäßigsten, dieselben zunächst aus Methylalkohol und dann aus Benzol oder Ligroin umzukrystallisieren, was auch zur Ergänzung meiner früheren Mitteilungen angeführt sei. Kleine Mengen Nebenprodukte oder unverändertes Chlorid werden dadurch leicht entfernt.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 4 g Paraoxybenzoesäuremethylester wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,2 g 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid in 60 ccm Äther 8 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Während der Reaktion schied sich schon ein Teil des Kondensationsproduktes aus, welches nach beendeter Reaktion abgesaugt, zunächst mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller wog es 2,8 g. Zur weiteren Reinigung wurde es aus Methylalkohol und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Die aus der Reaktionsflüssigkeit abgehobene ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge erschöpfend durchgeschüttelt und lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 3,2 g des Kondensationsproduktes. Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 91°—92° schmelzen.

0,1565 g gaben 0,3712 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_6$:	Gef.:
C	64,56	64,66 %
H	5,06	5,14 „

Der Körper löst sich in der Wärme leicht in Äther. In Benzol, Alkohol und in Methylalkohol ist die Verbindung leicht löslich. Ligroin löst die Substanz leicht in der Wärme, schwer

dagegen in der Kälte. In Petroläther ist das Kondensationsprodukt fast unlöslich.

3,5-Dimethoxybenzoylmetaoxybenzoesäuremethylester.

Die zu dieser Kondensation nötige Metaoxybenzoesäure wurde zunächst durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, dann mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert. Der Ester wurde destilliert und dann aus Benzol umkrystallisiert.

5,2 g 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid wurden in 60 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 4 g Metaoxybenzoesäuremethylester in 1,5 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser 7 Stunden lang geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit verdünntem Alkali öfter durchgeschüttelt und das Lösungsmittel freiwillig verdunsten gelassen. Das so gewonnene Produkt (6,3 g) wurde aus Methylalkohol und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 66°—67° schmelzen.

0,1518 g gaben 0,3583 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_7$:	Gef.:
C	64,56	64,36%
H	5,06	5,14 „ .

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol. In Ligroin und Petroläther ist die Verbindung schwer löslich in der Kälte, leicht dagegen in der Wärme.

3,5-Dimethoxybenzoylvanillinsäuremethylester.

Eine Lösung von 4 g Vanillinsäuremethylester in 15 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser wurde mit einer ätherischen (60 ccm) Lösung von 4,4 g 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid 8 Stunden lang geschüttelt. Es schieden sich während der Reaktion 3,4 g des Kondensationsproduktes aus, die abfiltriert und zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller wurde es zuerst aus Methylalkohol, dann aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünntem Alkali öfter durchgeschüttelt und lieferte so noch 1,2 g des Kondensationsproduktes.

0,1208 g gaben 0,2755 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_7$:	Gef.:
C	62,42	62,19%
H	5,20	5,52 „ .

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 89°—90° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Die Substanz ist in der Kälte in Ligroin schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme. In Petroläther ist der Körper in der Kälte schwer, in der Wärme etwas löslich.

3,5-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphtoesäure-methylester.

Die zur Darstellung obiger Verbindung nötige 2,3-Oxynaphtoesäure wurde durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas gewonnen. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt:

4 g 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden in einer Mischung von 1,5 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid in 60 ccm Äther 7 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Es schieden sich weiße Krystalle aus, die abfiltriert, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Die auf dem Tonteller getrockneten Krystalle (1,7 g) wurden aus Methylalkohol, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Aus der ätherischen Lösung konnten nach der erschöpfenden Behandlung mit Natronlauge noch 0,9 g des Kondensationsproduktes gewonnen werden.

0,1623 g gaben 0,4092 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_6$:	Gef.:
C	68,85	68,72%
H	4,91	4,82 „ .

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 119°—120° schmelzen. In Äther, Alkohol und Benzol ist die Substanz leicht löslich. Ligroin löst den Körper nur schwer in der Wärme und in Petroläther ist er fast unlöslich.

Trimethylgalloylmetaoxybenzoesäuremethylester.

6 g Trimethylgallussäurechlorid in 80 ccm Äther gelöst wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser 7 Stunden lang geschüttelt. Während der Reaktion schied sich schon der größte Teil des Kondensationsproduktes aus, welches abgesaugt, zunächst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller wog es 4,6 g. Zur weiteren Reinigung wurde es mit Methylalkohol ausgekocht, dann aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Aus der ätherischen Lösung konnten nach der Behandlung mit Natronlauge noch 0,4 g des Kondensationsproduktes gewonnen werden.

0,1498 g gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_7$:	Gef.:
C	62,42	62,49 %
H	5,20	5,20 „ .

Die Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 143°—144° schmelzen. Die Verbindung ist schwer löslich in warmem Äther. In Alkohol ist der Körper in der Wärme leicht löslich, dagegen in Methylalkohol nur schwer löslich. Benzol löst leicht die Verbindung. In Ligroin und Petroläther ist dieselbe fast unlöslich.

Trimethylgalloyl-2,3-oxynaphtoesäuremethylester.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt:

2,5 g 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden in einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser gelöst und mit 2,8 g Trimethylgalloylchlorid in 60 ccm Äther 7 Stunden lang geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute 1,6 g. Zur weiteren Reinigung wurde es zunächst aus viel Methylalkohol, dann aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. In der ätherischen Lösung befanden sich nur geringe Mengen weniger reinen Produktes.

0,1619 g gaben 0,3949 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_7$:	Gef.:
C	66,66	66,52 %
H	5,05	5,04 „ .

Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 149°—150° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. In Ligroin ist das Kondensationsprodukt schwer löslich in der Kälte, leicht dagegen in der Wärme. In Petroläther ist der Körper fast unlöslich.

Pentamethyl-p-digallussäuremethylester.

Die Darstellung dieser Verbindung habe ich früher eingehend beschrieben.[1]) Als Ergänzung dieser Angaben möchte ich nur anführen, daß ich den bei 160°—170° angegebenen Schmelzpunkt bei Darstellung größerer Mengen etwas höher, bei 173°—174°, fand.

Anisoylmetaoxybenzoesäuremethylester.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 4,4 g Anissäurechlorid in 60 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 4 g Metaoxybenzoesäuremethylester in 1,5 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser 8 Stunden lang geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge erschöpfend ausgeschüttelt und das Lösungsmittel freiwillig verdunsten gelassen. Es wurden 2,4 g des Kondensationsproduktes erhalten, welches zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei 79°—80° schmelzen.

0,1679 g gaben 0,4123 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$:	Gef.:
C	67,13	66,94 %
H	4,89	4,93 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. In Ligroin und Petroläther ist die Substanz in der Wärme leicht löslich.

Zur Ergänzung meiner früheren Mitteilung[2]) möchte ich anführen, daß ich erst nachträglich bemerkt habe, daß die Analysendaten des Veratroylvanillinsäuremethylesters und des Veratroylparaoxybenzoesäuremethylesters miteinander vertauscht wurden, welches ich an dieser Stelle richtigstelle.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, 11. Januar 1913.

[1]) a. a. O. [2]) Dies. Journ. [2] 85, 313 u. 314 (1912).

Über das Benzilbenzoin;

von

A. Benrath.

Wenn man Benzil in ätherischer Lösung dem Sonnenlichte aussetzt, so wird es zu einer weißen, schwach gelbstichigen, krystallinischen Substanz reduziert, die beim Schmelzen in Benzil und Benzoin zerfällt, und aus diesem Grunde Benzilbenzoin genannt worden ist.[1])

Außer durch Äther wird Benzil auch durch andere Substanzen zu Benzilbenzoin reduziert, z. B. durch Aldehyde[2]) und aromatische Kohlenwasserstoffe. Diese Stoffe wurden deshalb mit Benzil zusammen belichtet, weil die Annahme nahelag, daß sie sich an die Carbonylgruppen anlagern würden, wie das bei den Chinonen[3]) und einzelnen Monoketonen[4]) gefunden worden ist. Es zeigte sich aber in keinem Falle eine solche Anlagerung, sondern stets nur Reduktion des Benzils zu Benzilbenzoin. Für die Aldehyde habe ich diese Tatsache schon früher nachgewiesen,[5]) mit den Kohlenwasserstoffen stellte ich die Versuche im Sommer 1912 an.

Je 10 g Benzil wurden in je 100 ccm Toluol, Cumol, Xylol, Äthylbenzol und Pseudocumol aufgelöst und in zugeschmolzenen Röhren von Mai bis November belichtet. In allen Röhren entstand ein weißer Niederschlag. Nach dem Öffnen wurde zunächst dieser Niederschlag abfiltriert. Die Menge war bei allen Versuchen nahezu gleich groß, d. i. sie betrug etwa 0,5 g. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Beim nochmaligen Destillieren der so erhaltenen Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck zeigte sich, daß die

---

[1]) Klinger, Ber. 19, 1864 (1886).

[2]) Benrath, Dies. Journ. [2] 73, 383 (1906).

[3]) Klinger, Ann. Chem. 249, 137 (1888); 382, 212 (1911); Ber. 24, 1340 (1891); 31, 1214 (1898).

[4]) Ciamician und Silber, Ber. 43, 1536 (1910); Paternò, Gazz. chim. ital. 40, II, 321, 332 (1910).

[5]) Benrath, a. a. O.

ganze Menge bis auf einen kleinen Rückstand bei dem Siedepunkte der ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffe überging, also beträchtliche Verunreinigungen nicht enthielt. Die letzten im Kolben zurückbleibenden Tropfen rochen benzaldehydartig und reagierten sauer. Dasselbe war der Fall mit dem bei der Vakuumdestillation verbleibenden Rest. Als dieser fraktioniert mit Wasserdampf behandelt wurde, gingen zunächst die Reste der Kohlenwasserstoffe und dann geringe Spuren einer öligen Substanz über, die schwerer als Wasser war. Alle Destillate reagierten sauer und rochen nach Benzaldehyd. Nachdem die Tropfen, die von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt wurden, einige Tage an der Luft gestanden hatten, wurden sie mit wenig Ammoniak behandelt, aus dem mit Salzsäure eine Säure ausgefällt wurde. Diese zeigte alle Eigenschaften der Benzoesäure, schmolz roh bei 118°, aus Wasser umkrystallisiert bei 120°.

Bei dem Versuche mit Toluol hätte Benzaldehyd bei der Autoxydation[1]) dieses Kohlenwasserstoffes entstehen können, da immerhin einige Kubikzentimeter Luft in dem Rohr vorhanden waren. Da er aber auch bei Anwendung der übrigen Kohlenwasserstoffe gebildet wird, so muß man annehmen, daß er ein Reduktionsprodukt des Benzils darstellt. Das ist um so wahrscheinlicher, als auch Klinger bei der Reduktion des Benzils durch Äther Benzaldehyd gefunden hat.

Die in Ammoniak unlöslichen Tropfen krystallisierten nach einiger Zeit und erwiesen sich als Benzil, das demnach in geringem Maße mit Wasserdampf flüchtig ist.

Der nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbleibende gelbe, ölige, schmierige Rückstand wurde vom Wasser so viel wie möglich mechanisch getrennt und dann auf dem Wasserbad eine Stunde lang getrocknet. Er wog nach dieser Behandlung je nach dem Versuche 9—10 g, aber nie mehr, ein Beweis dafür, daß eine nennenswerte Addition des Kohlenwasserstoffes nicht stattgefunden hat. Nach Zusatz von etwas Ligroin erstarrte das Öl allmählich zu den charakteristischen Krystallen des Benzils (F.P. 95°).

Die Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe konnten

---

[1]) Ciamician und Silber, Ber. 45, 38 (1912).

bei keinem der Versuche nachgewiesen werden. Man kann vermuten, daß sich, ähnlich wie bei der Reduktion des Benzophenons durch Kohlenwasserstoffe,[3]) die Dialphyle, wie Dibenzyl und seine Homologen, gebildet haben. Da aber diese bei einer Ausbeute an Benzilbenzoin von 0,5 g nur in Mengen von 0,2—0,3 g entstehen konnten, so kann man auch annehmen, daß sie immer mit den großen Mengen des unveränderten Lösungsmittels überdestillieren, so daß sie sich mittels physikalischer Methoden nicht isolieren lassen. Auch die Anwendung chemischer Methoden erscheint aussichtslos.

Das bei den einzelnen Versuchen entstandene Benzilbenzoin besaß einen anderen Schmelzpunkt je nach der Art der Krystalle. Je härter diese waren, um so höher schmolzen sie bei gleichartigem Erhitzen. Ich fand als niedrigsten Wert 135°, als höchsten 143°. Klinger gibt 134°—135° an, während ich bei der oben erwähnten früheren Untersuchung 137°, 139° und sogar 143°—144° gefunden habe.

Anfangs glaubte ich, die Abweichung der Zahlen voneinander rührte „wohl von Verunreinigungen her, die bei der Unmöglichkeit, den Körper umzukrystallisieren, nicht ganz entfernt werden können". Es zeigte sich aber, daß diese Annahme irrig ist. Außer von der Natur der Krystalle hängt nämlich der Schmelzpunkt auch von der Art des Erhitzens ab, derart, daß er um so tiefer liegt, je langsamer man die Temperatur erhöht.

Als die Schwefelsäure des Schmelzpunktapparates in 68 Sekunden von 100° auf 130° erhitzt wurde, lag der Schmelzpunkt einer Probe bei 142°, während er bei 134° gefunden wurde, als die Erhitzung bis 130° 220 Sekunden lang dauerte. Beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein Gefäß von 130° schmolz die Substanz nach 2 Minuten, bei 120° nach 5 Minuten, bei 112° nach 30 Minuten. Unterhalb von 112° schmolz sie nicht mehr völlig, wurde aber weich, z. B. bei 100° nach einer, bei 90° nach zwei Stunden. Bei 87° zeigte sich im Laufe von zwei Stunden schwache Gelbfärbung und geringfügiges Erweichen, während bei 83° und 78° nach zweistündigem Erhitzen keine Veränderung mehr nachweisbar war.

---

[3]) Ciamician und Silber, Ber. 43, 1536 (1910).

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die bisherigen Angaben über den vermeintlichen Schmelzpunkt des Benzilbenzoins auf einem Irrtum beruhen. Tatsächlich wird der wahre Schmelzpunkt nicht gefunden, sondern ein oberhalb von 86° liegender Zersetzungspunkt, der um so höher erscheint, je rascher man erhitzt.

Es ist schwierig, die Formel des Benzilbenzoins zu ermitteln. Sicher ist, daß es in Benzil und Benzoin beim Ersitzen zerfällt. Welche der Möglichkeiten bei einer Zusammensammensetzung von x Benzoin mit y Benzil die richtige ist, läßt sich aus der Elementaranalyse nicht entnehmen. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist nicht ausführbar, weil die Substanz in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung genügend löslich ist. Eine Trennung der Komponenten nach dem Schmelzen ist durch fraktionierte Krystallisation nicht zu bewerkstelligen, weil die Unterschiede in der Löslichkeit zu gering sind.

Klinger hat sich so zu helfen gesucht, daß er durch Kochen mit Natronlauge das Benzil in benzilsaures Natrium verwandelte, das gelöst bleibt, während Benzoin in kalter Natronlauge unlöslich ist. Aus 2,75 g Benzilbenzoin erhielt er auf diese Weise 0,75 g Benzoin und 1,75 g Benzilsäure, die 1,61 g Benzil entsprechen. Da aber 0,39 g = 14 Proz. der Substanz nicht zurückgewonnen wurden, so läßt sich auf diese Weise keine einwandfreie Formel für das Benzilbenzoin ableiten.

Ich habe den Versuch wiederholt, ohne zu bündigeren Resultaten zu kommen. 2 g Benzilbenzoin wurden in der von Klinger angegebenen Weise mit 100 ccm einer 5proz. Natronlauge im Wasserstoffstrome gekocht, bis keine Tropfen mehr zu bemerken waren, was etwa 7 Stunden dauerte. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten 0,75 g Benzoin aus. Aus dem Filtrat wurden 0,95 g Benzilsäure ausgefällt, die 0,87 g Benzil entsprechen. Es fehlen also 0,38 g = 19 Proz. Substanz. Die saure Lösung wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Ein Teil des Rückstandes löste sich in Ammoniak auf. Aus dieser Lösung ließen sich kleine Mengen von Benzoesäure isolieren. Unlöslich in Ammoniak blieb ein schmieriger, stark aromatisch riechender Rückstand.

Man sieht also, daß die Einwirkung der Natronlauge nicht in einer Richtung verläuft, und daß infolgedessen diese Methode versagt.

Einwandfrei dagegen läßt sich die Zusammensetzung des Benzilbenzoins aus dem Schmelzintervall des Gemisches von Benzil und Benzoin ermitteln, das man beim Schmelzen der Muttersubstanz erhält.

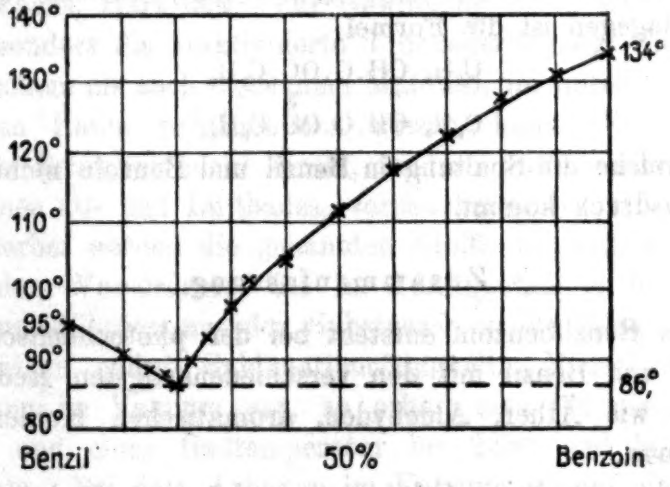
Zu diesem Zwecke war es nötig, das Schmelzdiagramm des Systems Benzil–Benzoin zu entwerfen. Dabei wurde folgendermaßen verfahren. Die abgewogenen Mengen der beiden Komponenten wurden zusammengeschmolzen und die so erhaltene Schmelze zur Krystallisation gebracht. Dann wurde das Krystallgemisch fein gepulvert, das Pulver sorgsam vermischt und dann in ein weites Schmelzröhrchen gebracht, in dem sich ein am untersten Ende horizontal abgebogener dünner Draht als Rührer befand. Unter fortwährendem Rühren sowohl der zu schmelzenden Substanz als auch der als Heizflüssigkeit dienenden Schwefelsäure wurde dann Beginn und Endpunkt der Schmelzung in der bei organischen Arbeiten gebräuchlichen Weise bestimmt. Das Rühren ist nötig, weil sich sonst die ungeschmolzenen Krystallteilchen unten im Röhrchen ansammeln, wodurch bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit unhomogen wird und der Schmelzpunkt zu hoch erscheint.

Der Beginn der Schmelzung, d. i. der Punkt, bei dem ein Weichwerden der Substanz zu bemerken war, lag bei allen Proben bei etwa 86°. Die Abweichung betrug bei den verschiedenen Mischungen nicht mehr als 1°. Das Ende der Schmelzung lag für die einzelnen Konzentrationen bei Temperaturen, die aus folgender Tabelle zu entnehmen sind.

% Benzil	% Benzoin	t°
—	100	134
10	90	130,5
20	80	127,5
30	70	122,5
40	60	117,5
50	50	112
60	40	105
66,7	33,3	101,2
70	30	97,5
75	25	92,5

% Benzil	% Benzoin	$t°$
78	22	90
80	20	86
82,5	17,5	88
90	10	91
100	—	95

Der eutektische Punkt liegt also bei 86°, die eutektische Konzentration beträgt 80 Proz. Benzil, 20 Proz. Benzoin. Folgendes Diagramm gibt die Änderung des Schmelzintervalls mit derjenigen der Molekularkonzentration.



Das aus Benzilbenzoin durch Schmelzen erhaltene Gemisch begann bei 84° zu schmelzen und war bei 111° völlig geschmolzen. Daraus geht hervor, daß gleiche Teile von Benzil und Benzoin vorhanden waren, daß also die Formel des Benzilbenzoins nicht $2\,C_6H_5CO.CO.C_6H_5$, $C_6H_5CO.CH(OH).C_6H_5$, sondern $C_6H_5CO.CO.C_6H_5$, $C_6H_5CO.CO(OH).C_6H_5$ lauten muß, da ein Gemisch, das 33,3 Proz. Benzoin und 76,7 Proz. Benzil enthält, schon bei 101,2° völlig geschmolzen sein muß. Die etwas zu niedrigen Werte für die gefundenen charakteristischen Punkte rühren daher, daß man das Benzilbenzoin von Verunreinigungen nicht durch Umkrystallisieren befreien kann.

Man kann das Benzilbenzoin, seinen Eigenschaften entsprechend, als chinhydronähnliche Substanz auffassen. Mit den Chinhydronen hat es die Art der Zusammensetzung und die leichte Spaltbarkeit gemeinsam, während es sich von ihnen dadurch unterscheidet, daß seine Farbe, verglichen mit der des

Benzils, nicht vertieft, sondern abgeblaßt erscheint. Will man eine Strukturformel aufstellen, so wird man die Willstättersche,

$$C_6H_5C{=}O\ldots\ldots HOC.C_6H_5$$
$$C_6H_5\dot{C}{=}O\ldots\ldots HO\dot{C}.C_6H_5\,'$$

welche Absättigung der Partialvalenzen annimmt, oder die Richtersche,

$$C_6H_5C{=}\overset{H}{O}{-}O.C.C_6H_5$$
$$C_6H_5\dot{C}{=}\underset{H}{O}{-}O.\dot{C}.C_6H_5\,'$$

welche den Sauerstoff vierwertig sein läßt, wählen. Unzweckmäßig dagegen ist die Formel

$$C_6H_5.CH.O.OC.C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH.O.\overset{\|}{O}C.C_6H_5\,'$$

durch welche die Spaltung in Benzil und Benzoin nicht so klar zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

Das Benzilbenzoin entsteht bei der photochemischen Reduktion von Benzil mit den verschiedenartigsten Reduktionsmitteln, wie Äther, Aldehyden, aromatischen Kohlenwasserstoffen usw.

Nicht nur beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, sondern auch beim trockenen Erhitzen wird es in Benzil und Benzoin gespalten. Oberhalb von 86°, dem eutektischen Punkte des Systems Benzil–Benzoin, wird die Zersetzung bemerkbar, weil partielle Schmelzung eintritt. Vollständig schmilzt das Benzilbenzoin oberhalb von 112°, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Bades ist. Die höchste der beobachteten scheinbaren Schmelztemperaturen des Benzilbenzoins lag bei 143°.

Aus dem Schmelzintervall des Gemisches von Benzil und Benzoin, das beim Schmelzen des Benzilbenzoins entsteht, konnte für letzteres die Formel

$$C_6H_5CO.CO.C_6H_5,\ C_6H_5CO.CH(OH).C_6H_5$$

abgeleitet werden.

Königsberg i. Pr., Chem. Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Trockenerhitzung;

von

C. Thomae.

Die vegetabilischen und tierischen Häute und Zellwände verdanken ihre Wasserschwerdurchlässigkeit außer dem Gewebe einem Gehalt an verschiedenen Stoffen. Solche Stoffe sind Fett, Wachs, Harz usw. Zur Gewinnung dieser Stoffe eignet sich besonders die fraktionierte Trockenerhitzung, die sowohl mit frischem als auch trockenem Material, im lufterfüllten oder luftleeren Raum vorgenommen werden kann. Es empfiehlt sich, die Erhitzung nicht direkt, sondern mittels eines Bades, z. B. eines Öl- und Luftbades, vorzunehmen.

Hierbei werden die genannten Stoffe ausgeschmolzen und durch den Wasserdampf der im Anfangsstadium befindlichen Trockendestillation aus den Substanzen in die Höhe getragen oder zeigen selbst Sublimationsfähigkeit. Nimmt man die Erhitzung im Vakuum vor, so erhält man bei etwa 15 mm Druck und einer Badtemperatur bis 235° und höher gute Resultate. Bei dem Arbeiten im Vakuum werden die emporgetragenen Stoffe häufig von Riechstoffen begleitet, z. B. bei den Äpfelschalen und Platanenblättern. Über diese Riech stoffe ist zum Teil berichtet[1]) und soll später noch weiteres mitgeteilt werden. Es handelt sich bei ihnen voraussichtlich um Weichharze.

Erhitzt man ohne Vakuum, so treibt man die Dämpfe zweckmäßig in einen senkrecht stehenden Rückflußkühler hinein, da dann der Luftsauerstoff nicht in den Kühler eintritt, was bei horizontal oder schief gerichtetem Kühlrohr der Fall ist und dort zu Braunfärbung und Verteerung führt.

In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich bereits einige Materialien genannt, aus denen Fett, bzw. Wachs zu erhalten ist. Heute füge ich diesen Angaben zu, daß man auch aus

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 247—248 (1911); 87, 142—144.

[2]) Daselbst [2] 87, 144 (1913).

frischem und verdorrtem Laub, Gemüseblättern, Tannennadeln, Blütenblättern, Heu, Stroh, Haaren, Eihäuten, Federn, Holz usw. und den hieraus gefertigten Erzeugnissen, z. B. Papier, Tuch, Leinwand, Leder, Zigarren, Watte usw., Fett, bzw. Wachs gewinnen kann. So z. B. erhält man aus Filtrierpapier und Leinwand sofort krystallisiertes, weißes Wachs.

Bei den genannten Materialien trifft man gewöhnlich weiches Fett neben Wachs an, deren Mengenverhältnis bei den einzelnen Substanzen schwankt.

In den Äpfelschalen ist außer Fett und Wachs noch ein hochschmelzender krystallisierter Körper enthalten, der entweder selbst ein harzähnlicher Körper ist oder durch Schmelzen zu einem solchen wird und im Vakuum übergeht, sobald das Fett, bzw. Wachs abgetrieben ist.

Wahrscheinlich sind Fett und Harz die hauptsächlichen primären Produkte der Trockenerhitzung und liefern bei gewaltsamem Erhitzen als sekundäre Produkte Essigsäure, Aceton usw. und Teer.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Gießen, im Februar 1913.

Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren;

von

Fred Bedford und E. Erdmann.

Das ursprüngliche Verfahren zur Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen, mit welchem Sabatier und Senderens[1]) die chemische Wissenschaft beschenkt haben, ist nicht ohne weiteres zur Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Fette oder Fettsäuren anwendbar. Jene schöne Methode besteht bekanntlich darin, daß die ungesättigten Substanzen in gasförmigem oder dampfförmigem Zustande gleichzeitig mit Wasserstoff über erhitztes fein verteiltes Nickel geleitet werden.

Ungesättigte Fette sind aber entweder überhaupt nicht ohne Zersetzung flüchtig, oder wenn dies in minimaler Menge unter sehr geringem Druck der Fall ist, doch erst bei einer für die katalytische Wirkung des Nickels zu hohen Temperatur.

Indessen hat die technische Wichtigkeit des Problems zeitig zu Versuchen geführt, Sabatiers Verfahren zu modifizieren und dem gewünschten Zwecke der „Ölhärtung" anzupassen.

Der Vorschlag, Wasserstoff einfach durch erhitztes Öl hindurchzuschicken, welchem feines Nickelpulver beigemengt ist[2]), führte zunächst nicht zu praktisch brauchbaren Ergebnissen. Aber im Laufe von 10 Jahren ist es schließlich gelungen, dies Verfahren so auszugestalten, daß es jetzt möglich

[1]) Zusammenfassend dargestellt in den Ann. Chim. Phys. (8) 4, 319 (1905).

[2]) D. R. P. 141029 der Herforder Maschinenfett & Ölfabrik Leprince & Siveke vom 14. Aug. 1902, Engl. Patent Nr. 1515 (1903). Das Patent hat viele Jahre hindurch nur auf dem Papier gestanden, ohne im Großen ausgeführt zu werden, vgl. Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 27, 490 (1908).

ist, Öle im technischen Maßstabe mit Hilfe von Nickelmetall zu hydrogenisieren. Dies ist geglückt durch Anwendung von Kieselgur oder anderen indifferenten Trägern[1]), auf die der metallische Katalysator in feinster Verteilung niedergeschlagen wird, durch Zerstäuben[2]) des Öles mittels Streudrüsen oder anderweitige intensivste Mischung der reagierenden Stoffe durch mechanische Rühr- und Schleudervorrichtungen, endlich durch Anwendung von höherem Druck.[3])

Trotzdem ist das Arbeiten mit metallischem Nickel sehr heikel, hauptsächlich deshalb, weil dieser Katalysator, wie schon aus den Arbeiten Sabatiers[4]) wohlbekannt ist, sich außerordentlich empfindlich verhält gegen die Berührung mit anderen vergiftenden Substanzen. Geringe Mengen von Luft und selbst Spuren von Chlor, Schwefelwasserstoff oder sonstigen schwefelhaltigen Gasen genügen, um den metallischen Katalysator unwirksam zu machen. Für eine Hydrogenisation mit Hilfe von metallischem Nickel muß daher nicht nur der Wasserstoff, sondern es müssen auch die Öle sehr rein sein. Der nie ganz fehlende Eiweißgehalt natürlicher fetter Öle vegetabilischer oder animalischer Herkunft ist eine Quelle der Bildung schwefelhaltiger Gase.

Das kolloidale Palladium, welches nach den schönen Untersuchungen von Paal[5]) in vielen Fällen als Wasserstoffüberträger so treffliche Dienste im Laboratorium leistet, und auch die Hydrogenisation ungesättigter Fette und Fettsäuren zu vermitteln vermag[6]), besitzt denselben Fehler, durch Vergiftung leicht inaktiv zu werden. Außerdem kommt es, so hoch man auch den Vorzug, schon bei niedriger Temperatur den Wasserstoff zu übertragen, veranschlagen mag,

[1]) Amerik. Patent Nr. 1004034 von Kayser; Engl. Patent Nr. 30282 von Crossfield & Sons. [2]) D. R. P. Nr. 211669.

[3]) Um die Feststellung der Bedingungen, unter denen wenigstens die Härtung bestimmter Öle mit Hilfe von Nickelmetall technisch durchgeführt werden kann, hat sich E. C. Kaiser besonders verdient gemacht, vgl. Amerikan. Patent Nr. 1004035.

[4]) Ann. Chim. Phys. (8) 4, 323, 333 (1905).

[5]) Vgl. die Veröffentlichungen von C. Paal und seinen Schülern in den Ber. 35 bis 42.

[6]) Paal u. Roth, Ber. 41, 2282 (1908); 42, 1541 (1909); D. R. P. Nr. 236488.

doch seiner Seltenheit und Kostspieligkeit wegen für den Großbetrieb kaum in Betracht.

Es schien daher nicht unnütz, für die Hydrogenisation der Fette und Fettsäuren nach neueren Reduktionskatalysatoren zu suchen, welche eine möglichst hohe Geschwindigkeit der gewünschten Reaktion vermitteln und dabei selbst in Bewahrung ihrer Aktivität eine geringere Empfindlichkeit besitzen als die metallischen Katalysatoren.

Wir haben sie gefunden in den Metalloxyden, vornehmlich den Nickeloxyden.

Bereits Ipatiew hat Nickeloxyd und Kupferoxyd zur Reduktion einer Anzahl organischer Verbindungen benutzt. In einer Reihe von Abhandlungen, welche in dem Journal der russischen physiko-chemischen Gesellschaft und auch in deutscher Sprache in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschafs (Jahrgang 1907—1911) veröffentlicht sind, zeigte er, daß, wenn man jene Metalloxyde unter sehr hohem Druck (100 Atmosphären und mehr) und bei hoher Temperatur zugleich mit Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen wirken läßt, die Hydrogenisationsgeschwindigkeit größer ist als bei Gegenwart von reduziertem Nickel.

Einzelne dieser Hydrogenisationsversuche mit Nickeloxyd hat der russische Gelehrte auch bei gewöhnlichem Druck angestellt, aber mit negativem Erfolg. Als er über ein Gemisch von phtalsaurem Kalium mit Nickeloxyd bei 300° bis 350° 8 bis 10 Stunden lang Wasserstoff leitete, erfolgte keine Wasserstoffanlagerung[1]), und ebensowenig konnte auf solche Weise Benzoesäure in Hexahydrobenzoesäure verwandelt werden.[2]) Nur unter Druck, so erklärt Ipatiew, findet diese Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd statt.[3])

[1]) Ber. 41, 1004 (1908). [2]) Daselbst S. 1007.

[3]) Eine einzelne Stelle der Veröffentlichungen von Ipatiew könnte in anderem Sinne gedeutet werden, aber nur infolge einer unbeholfenen Übersetzung aus dem Russischen. Ber. 40, 1290 (1907), heißt es: „Alle diese Analysen zeigen ganz deutlich, daß das Nickeloxyd nur ganz unbedeutend reduziert wird, und da die Hydrogenisation dabei mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als mit reduziertem Nickel — wie bei gewöhnlichem, so auch bei hohem Drucke — ist es zur Zeit höchst schwierig, die Frage zu beantworten“ . . . Der Sinn dieser Stelle ist keineswegs der, daß die Hydrogenisation mit Nickeloxyd auch unter

Zu demselben Schluß kam ein anderer russischer Forscher, der durch seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Spezialgebiete der Öle und Fette bekannt ist. S. Fokin[1]) sagt, Ipatiew habe nachgewiesen, daß bei der Hydrogenisation ungesättigter Verbindungen unter hohem Druck und bei hoher Temperatur Nickeloxyd in bezug auf die Schnelligkeit der Reaktion eine bessere Wirkung hervorbringe als metallisches Nickel. Indessen, so fährt Fokin fort, „ist bei Drucken innerhalb der Grenze von 10 bis 20 Atmosphären und bei gewöhnlichem Drucke nichts dieser Art wahrnehmbar. Das Nickeloxyd wird zu Oxydul reduziert, und damit ist es zu Ende; eine Hydrogenisation der ungesättigten Verbindung findet hier nicht statt." Diese Bemerkung Fokins steht mit unseren eigenen Beobachtungen in Einklang. Wir haben die von Ipatiew im Hochdruckapparate angestellten Versuche unter gewöhnlichem Drucke nachzumachen versucht, ohne jemals ein positives Resultat zu erzielen. Umsomehr waren wir überrascht, als wir die Beobachtung machten, daß Fette, eine Klasse von Verbindungen, welche Ipatiew zu seinen Versuchen nicht verwendet hat, vielleicht auch wegen ihrer Zersetzlichkeit bei hohem Drucke und hoher Temperatur nicht verwenden konnte, sich mit Nickeloxyd als Katalysator unter gewöhnlichem Druck hydrogenisieren lassen, und zwar mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, welche die mit metallischem Nickel zu erreichende weit hinter sich läßt.

Wir haben diese vor einigen Jahren gemachte Beobachtung seither eingehend studiert und möchten über die Punkte, welche uns ein wissenschaftliches Interesse zu bieten scheinen, nachstehend berichten.

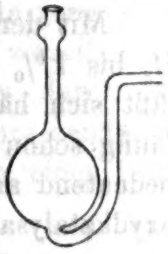
---

gewöhnlichem Druck mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich gehe als mit reduziertem Nickel. Wie aus der russischen Originalstelle im Journ. der russ. physiko-chem. Ges. 39, 702 (1907), von welcher die Veröffentlichung in den Berichten nur eine Übersetzung ist, klar hervorgeht, soll der zwischen Gedankenstriche gesetzte Satzteil — wie bei gewöhnlichem, so auch bei hohem Drucke — nur ein Attribut sein zu dem Ausdruck „mit reduziertem Nickel". Der russische Forscher will sagen: Mit Nickeloxyd bei hohem Druck geht die Hydrogenisation mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich als mit reduziertem Nickel, sei es, daß man letzteres bei gewöhnlichem oder bei hohem Druck als Katalysator verwendet.

[1]) Journ. russ. physiko-chem. Gesellsch. 42, 1074 (1910).

Ausführung der Hydrogenisation.

Einer unserer ersten Hydrogenisationsversuche wurde in folgender Weise durchgeführt. Ein Liter-Rundkolben von Glas, an dessen Boden ein gebogenes Rohr zum Wasserstoffeinleiten angeblasen ist (s. Fig.), wurde mit 500 ccm aus indischer Saat gepreßtem, von Eiweiß möglichst befreitem Leinöl beschickt. Der Glaskolben wurde in ein Ölbad eingesenkt, der Kolbenhals mit einem absteigenden Kühler, das Gaszuleitungsrohr mit einer eisernen, Wasserstoff unter Druck enthaltenden Flasche verbunden und unter langsamem Wasserstoffdurchleiten auf 180° erhitzt. Jetzt wurden 2 g fein verteiltes Nickeloxyd in den Kolben gegeben, dann die Temperatur des Ölbades auf 255° gesteigert, weitere 8 g Nickeloxyd eingetragen und die Wasserstoffzufuhr verstärkt. Die Temperatur wurde im Ölbad auf 255° bis 260° gehalten. Auch im Innern des Kolbens darf die Temperatur nicht wesentlich höher steigen, was bei unvorsichtiger Leitung des Prozesses infolge der auftretenden Reaktionswärme vorkommen kann. Bald wird das Nickeloxyd in dem Öle tief schwarz und kommt in den Zustand feinster kolloidaler Verteilung, so daß die Flüssigkeit ein tintenartiges Aussehen gewinnt. Von Zeit zu Zeit gezogene Ölproben weisen einen zunehmenden Erstarrungspunkt auf. Er betrug nach $3^1/_2$ Stunden 24,5°, nach $5^1/_2$ Stunden 45° und nach 9 Stunden 62°, während die Jodzahl auf 0,3, also praktisch auf Null sank.



Das Reaktionsprodukt läßt sich in geschmolzenem Zustande von der schwarzen Nickelmasse, welche durch Papierfilter nicht zurückgehalten wird, durch Zentrifugieren trennen. Es stellt dann eine geruchlose, feste, weiße Masse dar und ist fast reines Triglycerid der Stearinsäure.

Bei einem Parallelversuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen anstelle von Nickeloxyd die gleiche Gewichtsmenge metallisches Nickel angewendet, welches unter allen von Sabatier angegebenen Vorsichtsmaßregeln bei 260° aus Nickeloxyd frisch mit Wasserstoff reduziert und dann unter sorgfältiger Vermeidung jeder Berührung mit Luft dem Öle

beigemengt wurde. Die Hydrogenisation ging bei diesem Versuche so langsam von statten, daß nach $5^1/_2$ Stunden noch keine Erstarrung des Leinöls bei gewöhnlicher Temperatur eintrat. Eine tintenartige Flüssigkeit bildet das metallische Nickel mit dem Öle nicht.

Mit der Menge des Nickeloxydkatalysators kann man auf $^1/_2$ bis 1 % vom Gewichte des fetten Öles heruntergehen; er läßt sich häufig wieder benutzen und gewinnt, wie hier vorläufig schon festgestellt werden soll, nach einmaligem Gebrauch bedeutend an Aktivität, so daß ein bereits gebrauchter Nickeloxydkatalysator kaum die Hälfte der Zeit zur Hydrogenisation eines ungesättigten Öles erfordert wie ein frischer. Hierauf wird später zurückzukommen sein.

In gleicher Weise wie Leinöl wurden andere fette Öle, wie Baumwollsamenöl, Sojabohnenöl, Rüböl, Sesamöl, Erdnußöl, Fischtran und auch freie Ölsäure in Gegenwart von Nickeloxyd hydrogenisiert. Nur wurde bei Verarbeitung etwas größerer Mengen Öl anstelle des Glaskolbens ein großer Quarzzylinder oder ein geschlossener, zylinderförmiger kupferner Kessel mit Rührwerk verwendet.

Hier stellte sich auch heraus, daß der Hydrogenisationsprozeß in dieser Form keineswegs empfindlich ist gegen gleichzeitige Anwesenheit von Luft. Leitet man mit dem Wasserstoff gleichzeitig einen schwachen Sauerstoffstrom ein, so wird die Härtung dadurch nicht ungünstig beeinflußt, sondern verläuft mit gleicher Geschwindigkeit. Selbst Schwefelwasserstoff kann in einer Menge, welche die katalytische Wirkung metallischen Nickels augenblicklich vernichten würde, lange Zeit mit durch das Öl geleitet werden, ohne die Wasserstoffaufnahme bei Gegenwart von Nickeloxyd zu verhindern.

Wir haben nun zunächst die gewonnenen Reaktionsprodukte daraufhin untersucht, ob sie etwa einen gewissen Gehalt an Oxyfettsäuren aufwiesen. Die folgenden drei Versuche zeigen, daß dies nicht der Fall ist.

a) 20 g eines bis auf den Schmelzp. 61° gehärteten Leinöles wurden durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife nach Abdestillieren des Alkohols mit heißer Salzsäure vollständig zersetzt und die ausgewaschene völlig aschefreie Säure durch Umkrystallisieren aus Alkohol in drei

Fraktionen zerlegt. Sie zeigten keine wesentlich verschiedenen Schmelzpunkte, sondern schmolzen alle drei innerhalb 67° bis 69°, woraus die Abwesenheit einer Oxystearinsäure zu folgern ist, da den Oxystearinsäuren viel höhere Schmelzpunkte zukommen.

b) Raffiniertes Erdnußöl wurde bis zum Erstarrungsp. 45° gehärtet. Die feste, fast weiße Masse wurde verseift. Die abgeschiedene, von anorganischen Bestandteilen durch ausreichende Behandlung mit Salzsäure befreite Säure zeigte den Schmelzp. 64° bis 66°. Durch Umkrystallisieren einer Probe stieg er auf 69°.

0,2582 g gaben 0,7172 g CO_2 und 0,2976 g H_2O.

3,4225 g verbrauchten beim Titrieren 12,05 ccm N/1-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator.

	Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$:	Gef.:
C	76,0	75,8 %
H	12,8	12,9 „
Mol.-Gew.	284	284.

Von der nicht umkrystallisierten Fettsäure wurden 10 g mit 20 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit destilliertem Wasser so lange ausgekocht, bis das Waschwasser auf Lackmus nicht mehr sauer reagierte. 5 g der getrockneten Substanz wurden dann mit alkoholischer Kalilauge (entsprechend 2,5 g KOH) gekocht, der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und weiter destilliert. Die ersten 200 ccm des wäßrigen Destillates sind nach Zusatz eines Tropfens N/1-Natronlauge alkalisch gegen Phenolphtalein.[1]) Hieraus folgt die Abwesenheit jeder Spur von Oxyfettsäure.

[1]) Es sei hier bemerkt, daß diese von dem einen von uns schon vor 30 Jahren (E. Erdmann und G. Schultz, Ann. Chem. 216, 232 [1882]) zur Bestimmung von Hydroxyl benutzte, von Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 846 (vgl. Chemische Technologie der Öle (1905), Bd. I, S. 293) speziell zum Nachweis von Oxyfettsäuren empfohlene Methode nur in der oben beschriebenen Ausführung richtige Resultate liefert, nicht aber in der von Benedikt (Monatsh. f. Chem. 8, 40) vorgeschlagenen Form. Letztere gibt, wie Lewkowitsch mit Recht betont, bei Anwesenheit von freien Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, ganz falsche „Acetylzahlen", da Stearinsäure, wie wir uns durch eigene Versuche überzeugen konnten, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid teilweise in Stearinsäureanhydrid übergeführt wird.

c) 10 g eines auf 45°—46° Erstarrungspunkt gehärtetes Sesamöl wurden verseift und daraus 9 g Fettsäure vom Schmelzp. 62°—64° erhalten. Ohne sie umzukrystallisieren, wurde die Säure analysiert.

0,2852 g gaben 0,8032 g CO_2 und 0,3266 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$:	Gef.:
C	76,0	76,8 %
H	12,8	12,8 „ .

Die Prüfung auf Oxyfettsäure fand durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise statt wie beim hydrogenisierten Erdnußöl. Auch hier ergab der Versuch die vollständige Abwesenheit einer Oxyfettsäure.

Durch diese analytischen Belege wird bestätigt, daß durch Hydrogenisation des Leinöles, Erdnußöles und Sesamöles bei Gegenwart von Nickeloxyd als Endprodukt nahezu reines Stearinsäureglycerid gewonnen wird.

Der ganze Härtungsprozeß ist, wenn reiner Wasserstoff zur Verfügung steht, ein so einfacher — auch hinsichtlich der erforderlichen Apparatur — und er verläuft so glatt, daß die Übertragung der Laboratoriumsversuche ins Große keine erheblichen Schwierigkeiten bot. Durch die Initiative und tatkräftige Unterstützung von Herrn Ch. E. Williams ist in Sleaford (England) eine Versuchsanlage errichtet worden, welche die Verarbeitung einer Tonne Öl auf einmal gestattet, und es wurden dort bereits mehr als 100 Tonnen verschiedener Öle in der beschriebenen Weise durch Hydrogenisation gehärtet.

Teilweise haben die Produkte dieses Großbetriebes als Untersuchungsmaterial für das wissenschaftliche Studium des Prozesses gedient. Das Hauptinteresse nimmt hierbei der Nickeloxydkatalysator und seine etwaige Reduktion während der Wasserstoffübertragung in Anspruch.

Diesem Gegenstande soll die Betrachtung des nächsten Abschnittes gewidmet sein.

Der Nickeloxydkatalysator.

Wie bei anderen katalytischen Prozessen, so ist auch bei dem in Rede stehenden sowohl die chemische wie die physikalische Beschaffenheit des Katalysators von Einfluß, letztere indessen beim Oxyd lange nicht in dem Maße, wie

beim metallischen Nickel. Was das qualitativ chemische Moment anbetrifft, so ist keineswegs gesagt, daß ein chemisch reiner Katalysator die besten Resultate geben müßte, — im Gegenteil, unsere Beobachtungen führen zu der Schlußfolgerung, daß geringe Beimengungen gewisser anderer Oxyde die Aktivität noch verstärken können, wie denn analoge Erscheinungen auch sonst schon bei katalytischen Reaktionen festgestellt worden[1]) sind.

Da es indessen wieder andere Verunreinigungen gibt, deren Gegenwart ungünstig bzw. vollständig lähmend auf die katalytische Aktivität des Nickeloxydes bei dem Hydrogenisationsprozeß wirken kann, so haben wir für diese Untersuchung Wert darauf gelegt, zur Herstellung des Katalysators von möglichst reinem Nickel auszugehen. Es enthielt nur Kohlenstoff und Eisen als Verunreinigungen, welche bei der Auflösung in Salpetersäure leicht zu entfernen sind. Im übrigen stellen wir, wie es schon Sabatier[2]) getan hat, das Nickeloxyd durch gelindes Glühen von Nickelnitrat her. Es läßt sich dabei in so voluminöser Beschaffenheit gewinnen, daß 7 g des Präparates, in einen Meßzylinder geschüttet und 30 Sekunden lang durch Klopfen des Gefäßes zusammengerüttelt, einen Raum von 100 ccm einnehmen.

Ein solches spezifisch leichtes Nickeloxyd besitzt eine höhere Aktivität als Katalysator, ohne daß diese hochvoluminöse Beschaffenheit gerade ein unbedingtes Erfordernis für das Gelingen des Hydrogenisationsprozesses wäre. Die Härtung läßt sich bei Laboratoriumsversuchen auch mit einem von Kahlbaum bezogenen Nickeloxyd erreichen. Aber das voluminöse Nickeloxyd verteilt sich leichter in Öl und die Reaktionsgeschwindigkeit ist infolge dessen größer.

Wir kommen nun zu der interessanten Frage: Was wird aus dem Katalysator während des Hydrogenisationsprozesses?

---

[1]) Ipatiew, Ber. 43, 3387 (1910), teilte mit, daß die reduktionskatalytische Wirkung des Kupfers oder Kupferoxyds durch Gegenwart von Eisen dermaßen verstärkt wird, daß er auf diese Weise in seinem Hochdruckapparat auch Doppelbindungen im Benzolkern hydrogenisieren konnte, welche ohne Eisen von Wasserstoff nicht angegriffen wurden.

[2]) Ann. Chim. Phys. (8) 4, 323.

Geht das Nickeloxyd, wie es ein echter Katalysator nach der Definition der physikalischen Chemie soll[1]), unverändert aus dem chemischen Prozeß hervor? Oder wird es in der ersten Phase der Reaktion durch den Wasserstoff reduziert? Entsteht hierbei Nickel, und ist etwa das fein verteilte Metall auch in diesem Prozeß der eigentliche Katalysator?

Es sind dies dieselben Fragen, welche Ipatiew gelegentseiner Versuche im Hochdruckapparat aufgeworfen und zu lösen versucht hat. Er gelangte zu keiner befriedigenden Beantwortung. Zwar stellte er fest, daß bei hohem Druck in Gegenwart ungesättigter organischer Substanzen mit Wasserstoff behandeltes Nickeloxyd nur unbedeutend reduziert wurde, und daß die Hydrogenisation dabei mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich ging als mit reduziertem Nickel. Er sagt, die Frage, welchem Stoffe die katalytische Wirkung bei der Reduktionskatalyse zukommt, — dem reduzierten Nickel oder seinen Oxyden, — wäre ohne weiteres zugunsten der Oxyde entschieden, wenn bei der Reduktion in Gegenwart von Nickeloxyden sich keine Spur metallischen Nickels bilden würde.[2]) Da Ipatiew aber reduziertes Nickelmetall, wenn auch nur in geringer Menge vorfindet, was er an einer Stickoxydbildung bei Behandlung des aus seinem Apparate nach der Reduktion entnommenen Nickeloxyds mit Salpetersäure zu erkennen glaubt[3]), so bleibt die aufgeworfene Frage für ihn unentschieden. Beim Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Nickeloxyd unter gewöhnlichem Druck fand er, daß schon bei 170° metallisches Nickel entsteht, und bei 190° der Gehalt an reduziertem Nickel beträchtlich ist.[4])

Bei aller Hochachtung vor den wissenschaftlichen Verdiensten des russischen Forschers haben wir hier einen Einwand zu machen gegen die Art, wie Ipatiew metallisches Nickel neben Nickeloxyden nachzuweisen sucht. Sein Reagens hierfür ist, wie bereits bemerkt, farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40, die ihm durch Bildung gefärbter Stickoxyde Anwesenheit von metallischem Nickel anzeigt.

Dabei ist es Ipatiew entgangen, daß es ein Nickelsub-

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie 1903, S. 557.
[2]) Dies. Journ. [2] 77, 529 (1908).
[3]) Daselbst S. 518, 527. [4]) Daselbst S. 519.

oxyd gibt, welches die nämliche Reaktion liefert. Es ist ja wohlbekannt, daß Salpetersäure nicht nur durch Metalle reduziert wird, sondern auch durch solche niedere Metalloxyde, welche große Neigung besitzen, sich höher zu oxydieren. Beruht doch die allgemein benutzte Reaktion zur qualitativen Erkennung der Salpetersäure darauf, daß sie durch Eisenvitriol zu salpetriger Säure reduziert wird. Keinem Chemiker wird es einfallen, durch die roten Dämpfe beim Zusammentreffen mit Salpetersäure entscheiden zu wollen, ob er es mit metallischem Eisen oder Eisenoxydul zu tun habe. Ebensowenig besteht die Möglichkeit, durch diese Reaktion Nickel von Nickelsuboxyd zu unterscheiden. Thomas Moore[1]), welcher das Suboxyd am genauesten untersucht hat, teilt ausdrücklich mit, daß Salpetersäure unter Entwicklung roter Dämpfe darauf einwirke, und diese Angabe können wir bestätigen.

Tatsächlich hat also Ipatiew bei allen seinen, mit Nickeloxyd angestellten Versuchen den Nachweis des Vorhandenseins von metallischem Nickel nur da geführt, wo er durch die quantitative Analyse einen höheren Nickelgehalt feststellen konnte, als dem Nickelsuboxyd zukommt. Die Verbindung Ni_3O verlangt 91,7% Ni.

Wie lassen sich nun Nickel und Nickelsuboxyd von einander unterscheiden? Beide Substanzen haben in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten einiges Gemeinsame; beide entwickeln mit Mineralsäuren Wasserstoff, — reduzieren daher auch Salpetersäure, — beide zeigen starken Magnetismus. Indessen wurde oben schon ein charakteristischer Unterschied in dem Verhalten beider Substanzen beim Erwärmen mit Leinöl oder anderen fetten Ölen angegeben. Während Nickelsuboxyd sich darin zu einer tiefschwarzen, tintenartigen Flüssigkeit aufs feinste verteilt, ist dies bei metallischem Nickel nicht der Fall.

Bei weiterem Nachforschen ließ sich dann sowohl eine physikalische, wie eine chemische Methode finden, die zur Unterscheidung der Substanzen sehr geeignet sind. Erstere stützt sich auf die Ermittelung der elektrischen Leit-

[1]) Chem. News 71, 82 (1895); vgl. auch C. Tubandt u. W. Riedel, Z. f. anorg. Chem. 1911, S. 229 u. O. Fritze, In.-Diss., Halle a. S., 1909, S. 44.

fähigkeit, letztere auf das Verhalten gegen Kohlenoxyd und die Prüfung, ob die fragliche Substanz fähig ist, flüchtiges Nickelcarbonyl zu bilden.

Nickelsuboxyd leitet den elektrischen Strom ebensowenig wie die anderen Oxyde des Nickels. Handelt es sich also nur darum, Anwesenheit oder Abwesenheit von Nickel in einem Gemisch mit Nickeloxyden darzutun, so ist dies einfach genug. Man braucht nur in einen Stromkreis ein empfindliches Galvanometer einzuschalten und die beiden Polenden nahe bei einander in die zu prüfende, trockne Substanz zu stecken, nachdem man sie zuvor zu einer festen Pastille zusammengepreßt hat. Ein Ausschlag des Galvanometers läßt auf Nickelmetall schließen; zeigt das Galvanometer keinen Strom an, so ist auch kein Nickel vorhanden.

Der direkte Versuch ergab, daß bei Verwendung eines empfindlichen Milliampèremeters und einer Stromspannung von 24 Volt 5 % reduziertes Nickel, welches dem Nickeloxyd beigemengt wurde, mit Sicherheit am Galvanometerausschlag erkannt werden konnte. Durch Verwendung stärkerer Ströme kann die Probe noch empfindlicher gemacht werden.

Die zweite Methode, das Carbonylverfahren, ist etwas umständlicher, ergänzt aber in erwünschter Weise den physikalischen Beweis durch einen chemischen. Th. Moore[1]) gibt bereits das Prinzip an: Kohlenoxyd ist, wenn nicht hoch erhitzt wird, ohne irgend welche Einwirkung auf Nickelsuboxyd. Nur metallisches Nickel, nicht aber Nickelsuboxyd bildet Nickelcarbonyl. Wenn man also die fragliche Substanz bei mäßiger Wärme mit Kohlenoxyd unter Überdruck behandelt, wird Nickelcarbonyl nur bei Anwesenheit von metallischem Nickel abdestillieren.

Die erwähnten beiden Methoden wurden von uns bei Untersuchung der gebrauchten katalytischen Masse angewandt, nachdem letztere in folgender Weise vorbereitet war:

Die schwarze Nickelmasse wurde von der Hauptmenge des geschmolzenen Fettes entweder durch Zentrifugieren oder durch mehrstündiges Absitzenlassen und Dekantieren getrennt, dann wurde das noch anhängende Fett durch ein Lösungsmittel extrahiert. Anfangs diente hierzu warmer Tetrachlorkohlenstoff, in welchem sich das Stearinsäureglycerid leicht

[1]) Chem. News 71, 82 (1895).

löst, und eine nachfolgende Behandlung mit Äther. Aus Besorgnis aber, daß diese Lösungsmittel auf die katalytische Masse chemisch einwirken könnten, wurde bei den späteren Versuchen ausschließlich mit Benzol im Soxhletapparat extrahiert, so lange bis das ablaufende Benzol beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterließ. Im Vakuum getrocknet, bildet die gebrauchte katalytische Masse ein schwarzes, lockeres Pulver, mehr oder weniger magnetisch und stets noch mehr oder weniger organische Substanz enthaltend, welche in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Pulver liefert bei gelindem Erwärmen mit farbloser Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 rote Dämpfe und entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff.

Zunächst wurden Versuche angestellt, mit Hilfe eines Stahlmagneten eine Trennung zu erzielen. Es ergab sich auch, daß eine künstlich hergestellte Mischung aus 70% Nickeloxyd und 30% reduziertem Nickelmetall sich recht gut trennen ließ, wenn man die Mischung in einem Becherglase in Benzol suspendierte und durch Umrühren mit einem starken Magnetstabe die magnetischen Teilchen nach und nach herausholte. Trocken geworden, ließen sie sich leicht mit einem Pinsel vom Magneten abstreichen und nach zweimaliger Wiederholung dieser magnetischen Trennung wurde das metallische Nickel in reinem Zustande ziemlich quantitativ wiedergewonnen.

Als nun diese Methode auf einen zur Leinölhärtung gebrauchten Nickeloxydkatalysator angewendet wurde, ließ sich zwar der größere Teil mit dem Magneten herausziehen. Aber dieser magnetische Teil wies keinen sehr erheblich höheren Nickelgehalt auf, als der Katalysator vor der Trennung gezeigt hatte, nämlich 72,4% gegen 70,3% Ni. In anderen Fällen einer solchen magnetischen Behandlung gebrauchter Nickeloxydkatalysatoren war der Unterschied in der Zusammensetzung noch geringer. Auch erwies sich der durch den Magneten herausgezogene Teil nicht frei von organischer Substanz.

Wir haben für dieses Verhalten keine andere Erklärung, als daß nur die äußere umhüllende Schicht der einzelnen Teilchen magnetisch und nickelreicher ist, und daß die Partikelchen trotz ihrer Feinheit einen Kern von nickelärmerer, unmagnetischer Substanz in sich bergen.

Ein unzweideutiges Ergebnis hatte die Anwendung der beiden obenerwähnten Methoden zur Unterscheidung von metallischem Nickel und Nickelsuboxyd. Von der gebrauchten und entfetteten katalytischen Masse wurde eine Pastille gepreßt, in diese zwei Kupferdrähte in einer Entfernung von 1 mm gesteckt und ein Strom hindurchgeschickt von 4 bis zu 24 Volt Klemmenspannung. Auch bei 24 Volt Spannung gab ein in den Stromkreis geschaltetes empfindliches Galvanometer nicht den geringsten Ausschlag. Der Versuch ist häufig und mit verschiedenen, mit Hilfe von Nickeloxyd hydrogenisierten Ölen wie Leinöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl oder Fischtran wiederholt worden; die nach Beendigung des Versuches zurückgewonnene katalytische Masse zeigte keine elektrische Leitfähigkeit, während absichtliche Beimengung von einigen Prozenten metallischen Nickelpulvers die katalytische Masse sofort leitfähig machte.[1])

Es ist hier noch der Einwand möglich, daß bei Hydrogenisation mittels Nickeloxyd metallisches Nickel in sehr feiner Verteilung entstehen könnte, welches sich in Berührung mit Luft schnell mit einer Oxydschicht bedecke und daher seine elektrische Leitfähigkeit verliere. Dieser Einwand wird zwar schon durch den leicht anzustellenden Versuch hinfällig, daß fein verteiltes Nickel, welches mit Benzol benetzt und dann wieder getrocknet ist, seine pyrophoren Eigenschaften einbüßt, aber nicht seine Leitfähigkeit. Indessen schien es uns doch erwünscht, jenen Einwand durch einen direkten Versuch vollständig zu widerlegen.

Zu dem Zweck wurden 200 g Baumwollsataöl mit einer Mischung von 3,8 g Nickeloxydul und 0,16 g fein verteiltem metallischem Nickel, welches aus 0,2 g Nickeloxyd (5 % der Gesamtmenge) durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnen war, bei 255° hydrogenisiert. Nach $1^1/_2$ Stunden war der Erstarrungspunkt 52,5°. Der mit Benzol entfettete, im Va-

[1]) Allerdings dürfen die Öle nicht, wie es zuweilen (z. B. bei ranzigen Fetten) der Fall ist, stark reduzierende Verunreinigungen, wie Aldehyde oder Ameisensäure, enthalten. Daß in solchem Falle aus dem Nickeloxyd geringe Mengen von Nickel durch einen sekundären Prozeß reduziert werden können, hat mit dem in Rede stehenden Hydrogenisationsprozeß nicht das geringste zu tun.

kuum getrocknete, dann zur Pastille gepreßte Katalysator leitete den elektrischen Strom gut.

Der Versuch wurde mit 200 g Baumwollsamenöl und einer Mischung aus 3,85 g Nickeloxydul und 0,06 g (= 0,076 g NiO) reduziertem Nickel wiederholt. Nach $1^1/_2$ Stunden betrug der Erstarrungspunkt 51,2°. Der wie oben isolierte und vorbereitete Katalysator leitete den elektrischen Strom. Bei Verwendung einer Klemmenspannung von 80 Volt gab das Galvanometer starken Ausschlag. Ein Gegenversuch mit demselben Baumwollsamenöl unter Benutzung von reinem Nickeloxydul ausgeführt, ergab eine Pastille, welche bei Verwendung eines Stromes von 80 Volt und desselben Galvanometers nicht die geringste Leitfähigkeit aufwies.

Natürlich müssen die Pastillen — besonders bei Verwendung so stark gespannter Ströme — sorgfältig getrocknet sein, am besten im Vakuum.

Aus den mitgeteilten Versuchen folgt die Abwesenheit auch geringer Mengen von metallischem Nickel in dem gebrauchten Nickeloxydkatalysator. Zu dem gleichen Schluß führt die Behandlung des letzteren mit Kohlenoxyd. Dieser Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 g der zur Härtung gebrauchten, dann entfetteten katalytischen Masse wurden in ein Becherglas gegeben und dieses in ein fest verschließbares Druckgefäß aus Phosphorbronze gestellt. Der Deckel dieses Gefäßes war mit einem in das Becherglas hineinreichenden Gaseinleitungsrohr, sowie einem durch Hahn verschließbaren, rechtwinklig gebogenen Metallrohr für den Austritt versehen. Letzteres wurde mit einem Glasrohr verbunden, welches durch einen Brenner erhitzt wurde. Zu Beginn des Versuchs wird kurze Zeit lang Kohlenoxyd eingeleitet und dadurch die Luft aus dem Inneren des Druckgefäßes verdrängt. Dann wird letzteres mit Hilfe eines Ölbades auf 50° erhitzt und durch Drosselung des Hahnes Druck gegeben. Obwohl der Druck bis zu 25 Atm. gesteigert wurde, destillierte beim Öffnen des Hahnes keine Spur von Nickelcarbonyl ab, das erhitzte Glasrohr blieb blank. Zur Kontrolle wurde in gleicher Weise ein Nickeloxydkatalysator untersucht, welcher zur Ölhärtung gedient hatte, nachdem zuvor $^1/_{20}$ des Nickeloxyds mit Wasserstoff zu metalli-

schem Nickel reduziert worden war. Die gebrauchte katalytische Masse wurde wieder entfettet, im Vakuum getrocknet und 10 g davon im Druckapparat in der beschriebenen Weise geprüft. Bei ganz geringem Überdruck des Kohlenoxyds erschien bereits der Nickelspiegel in dem erhitzten Rohr und beim Abkühlen mit flüssiger Luft ließ sich in dem austretenden Gase Nickelcarbonyl verflüssigen. Dieser Versuch zeigt die Schärfe des Nickelnachweises für die benutzte Methode und stellt die Beweiskraft des negativen Ergebnisses beim ersten Versuch in das rechte Licht.

Auf zweifache Weise ist hiernach bewiesen, daß das Nickeloxyd unter den normalen Bedingungen unseres Hydrogenisationsverfahrens nicht bis zu Nickelmetall reduziert wird. Wir haben uns bemüht, diesen Beweis mit aller Schärfe zu führen, da er für die Auffassung von der reduktionskatalytischen Wirkung der Metalloxyde von grundsätzlicher Bedeutung ist, die Veröffentlichungen Ipatiews aber über diesen Punkt im Zweifel gelassen hatten.

Aus unserer Untersuchung geht klar hervor, daß die magnetischen Eigenschaften der gebrauchten katalytischen Masse und ihre Fähigkeit, mit Mineralsäuren Wasserstoff zu entwickeln, nicht in einem Gehalt an metallischem Nickel ihren Grund haben, vielmehr auf Anwesenheit von Nickelsuboxyd zurückgeführt werden müssen.

Wir wollen für dieses noch wenig untersuchte Suboxyd die Formel Ni_3O, welche Moore aus seiner Analyse einer wasserhaltigen Verbindung berechnet, vorläufig als richtig annehmen. Wir betrachten die Formel freilich nicht als feststehend, sind vielmehr eher geneigt, nachdem wir die großen Schwierigkeiten der Reindarstellung und Analyse der Verbindung aus eigenem, noch nicht abgeschlossenem Studium kennen gelernt haben, in dem Nickelsuboxyd eine Verbindung einwertigen Nickels zu vermuten. Grundsätzlich kommt es für den Gegenstand dieser Abhandlung nicht in Betracht, ob das Nickelsuboxyd Ni_3O oder Ni_2O zusammengesetzt ist, nur wäre im letzteren Falle mit den unten aufgeführten Analysen eine entsprechende Umrechnung vorzunehmen.

Legt man für die Zersetzung des Nickelsuboxyds mit Säuren die Gleichung zu Grunde:

$$Ni_2O + 3H_2SO_4 = 3NiSO_4 + H_2O + 2H_2,$$

so entwickelt 1 g des Suboxyds 233,1 ccm Wasserstoff, gemessen unter Normalverhältnissen, während 1 g metallisches Nickel 381,6 ccm entwickelt.

Zur quantitativen Ermittelung der Hauptbestandteile des gebrauchten Nickeloxydkatalysators, Nickeloxydul NiO, Nickelsuboxyd Ni_2O und organische Substanz sind folgende Bestimmungen erforderlich.

A. Bestimmung des Gesamtnickels.

Nach Auflösung der Substanz in Salpetersäure und Überführung des Nickels in Sulfat wurde elektrolysiert und das ausgeschiedene Nickel als Metall gewogen.

B. Bestimmung des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs.

Sie läßt sich sehr genau auf volumetrischem Wege ausführen. Beachtenswert ist, daß sich aus der Substanz schon beim Kochen mit Wasser etwas (okkludierter?) Wasserstoff entwickelt. Die genau abgewogene Menge des Katalysators (ca. 0,25 g) wurde daher erst $^1/_4$ Stunde lang mit Wasser im Kölbchen gekocht, dann wurde durch einen Trichter 15 ccm Schwefelsäure zugetropft, das bei weiterem Kochen entwickelte Gas in einem Volumeter über Wasser aufgefangen, gemessen und auf Reingehalt an Wasserstoff durch Absorption mit kolloidaler Palladiumlösung geprüft.

Bei dieser Bestimmung destilliert zum Schluß mit den Wasserdämpfen stets etwas feste Fettsäure über. Als Rückstand bleiben ungelöst kohlige Substanz und sonstige Verunreinigungen, deren Menge nur in einzelnen Fällen bestimmt worden ist.

Zur Kontrolle dieser analytischen Methode wurde reines, metallisches, aus Nickeloxyd reduziertes Nickel analysiert.

0,1300 g Nickel gaben 49,63 ccm Wasserstoff (red.), während sich 49,61 ccm berechnen.

C. Eine Elementaranalyse zur Bestimmung des vorhandenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

In dieser Weise sind die folgenden zu 7 verschiedenen Hydrogenisationsversuchen benutzten Nickeloxydkatalysatoren Nr. 1—7 analysiert worden.

Es hatten gedient:

Nr. 1. Zur Härtung von 1 kg Sesamöl auf 45° im Kupferapparat. Magnetischer Teil.

Nr. 2. Ebenfalls zur Härtung von Sesamöl im Kupferapparat (anderer Versuch).

Nr. 3. Zur Härtung von 1 kg Leinöl mit 10 g Nickeloxyd auf 44°.

Nr. 4. Zur Härtung von 800 kg egyptischem Baumwollsamenöl im Großbetriebe.

Nr. 5. Zur Härtung von 25 kg Baumwollsaatöl mit 250 g Nickeloxyd auf 55°.

Nr. 6. Im Großbetriebe 8 mal zur Härtung verschiedener Fette.

Nr. 7. Einmal im Großbetriebe zur Härtung von Baumwollsaatöl.

A. Gesamtnickel.

Nr.	Angewandte Substanz g	Nickel elektrolytisch abgeschieden g	Prozent
1	0,3040	0,2484	81,7
2	0,2922	0,2093	71,6
3	0,2868	0,2076	72,4
4	0,2982	0,1813	60,8
5	0,3170	0,2383	75,2
6	0,2693	0,1646	61,1
7	0,2280	0,1577	69,2

B. Wasserstoffentwicklung.

Nr.	Angewandte Substanz g	Wasserstoff entwickelt ccm	Prozent Ni_2O
1	0,2293	37,29	69,77
2	0,2777	36,10	55,77
3	0,2640	27,38	44,49
4	0,2847	6,49	9,78
5	0,2800	25,47	39,02
6	0,2641	21,61	35,10
7	0,2265	4,02	7,61

C. Elementaranalyse.

Nr.	Angewandte Substanz g	Kohlendioxyd g	Wasser g	Prozent C	Prozent H
1	0,3690	0,0631	nicht bestimmt	4,66	—
2	0,8870	0,4300	0,2062	13,22	2,60
3	0,4815	0,1070	0,0506	6,06	1,18
4	0,5562	0,2898	0,1110	14,21	2,23
5	0,5000	0,1598	0,0602	8,72	1,35
6	0,3514	0,1326	0,0518	10,29	1,65
7	0,3537	0,0738	0,4488	5,69	1,54

Aus diesen Bestimmungen lassen sich die Hauptbestandteile der gebrauchten katalytischen Masse, wie folgt, berechnen:

	1	2	3	4	5	6	7
Ni_2O	69,8	55,8	44,5	9,8	39,0	35,1	7,6
NiO	22,6	26,3	40,0	66,0	50,2	36,8	79,1
C	4,7	13,2	6,1	14,2	8,7	10,3	5,7
H	ca. 0,8 [1])	2,6	1,2	2,2	1,3	1,6	1,5
Rest (O, S, SiO_2)	2,1	2,1	8,2	7,8	0,8	16,2	6,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Man kann zunächst aus diesen Analysen ersehen, daß die Reduktion des Nickeloxyds stets nur so weit geht, daß der Nickelgehalt zwischen Nickeloxydul und Nickelsuboxyd liegt. Der Prozentgehalt an Nickelsuboxyd ist aber sehr wechselnd, er schwankt bei den aufgeführten Analysen zwischen 7,6 % bis 69,8 % der katalytischen Masse oder zwischen 8,8 % und 75,5 % der vorhandenen Nickeloxyde, wenn man diese allein in Betracht zieht.

Es läßt sich keine Zunahme des Nickelsuboxyds mit dem öfteren Gebrauch des Katalysators feststellen, denn der 8 mal zum Härten von je 800 kg Fett gebrauchte Katalysator Nr. 6 weist bloß halb so viel Nickelsuboxyd auf, als die nur einmal benutzte katalytische Masse Nr. 1. Ebensowenig aber ist der Gehalt an Suboxyd ein Maßstab für die Aktivität der Masse.

[1]) Der Wasserstoff wurde bei Analyse 1 nicht bestimmt, sondern entsprechend den Analysen 2—7 zu etwa 1/6 des Kohlenstoffs angenommen.

Nr. 6 war durch den häufigen Gebrauch in der Aktivität stark herabgesetzt, und enthielt doch viel mehr Nickelsuboxyd (35,1 %) als der nur einmal gebrauchte und daher äußerst aktive Katalysator Nr. 7 (7,6 %). Offenbar hat die Ermüdung oder „Vergiftung", welche beim Nickeloxydkatalysator schließlich eintritt, wenn auch viel langsamer als beim Nickelmetallkatalysator, wenig zu tun mit dem zum Schluß vorhandenen Nickelsuboxydgehalt, sondern hat eine besondere Ursache. Diese kann vielleicht in einer allmählichen Überziehung der Katalysatoroberfläche mit einer inaktiven Substanz gesucht werden, oder in einer Aufnahme von Kohlenstoff durch das Nickeloxyd.

Es ist hier der Ort, etwas zu sagen über die organische Substanz, welche, wie oben erwähnt, auch nach vollständiger Extraktion mit Benzol in dem gebrauchten Katalysator zurückbleibt. Zersetzt man letzteren nach der Entfettung durch Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit Alkohol, dann mit Benzol aus, so erhält man braune Lösungen, aus denen man Stearinsäure oder Palmitinsäure — je nach Art des gehärteten Öles isolieren kann. Durch Darstellung der Kalisalze lassen sich diese Fettsäuren reinigen und durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Titrierung der Säurezahl identifizieren. So wurde z. B. aus Katalysator Nr. 7 fast reine Palmitinsäure erhalten. Ihre Gesamtmenge (in noch ungereinigtem Zustande gewogen) betrug aber nur 1,1 g aus 32,5 g der katalytischen Masse, also höchstens 3,4 %, während 5,7 % Kohlenstoff, ein Gehalt, der 8,8 % Palmitinsäure entspräche, vorher gefunden wurden.

Wenn also auch etwas Nickelpalmitat bzw. Nickelstearat in dem zur Fetthärtung gebrauchten Nickeloxydkatalysator angenommen werden muß, so sind dies doch nur wenige Prozente. Es sind noch andere, weniger leicht zu definierende Substanzen als Verunreinigung vorhanden. So ist die Anwesenheit von etwas Nickelcarbid wahrscheinlich.

Man behält beim Auflösen eines gebrauchten und entfetteten Nickeloxydkatalysators in verdünnter Schwefelsäure, während neben Wasserstoff auch unangenehm riechende Kohlenwasserstoffe entweichen, stets einen dunkeln, kohligen, in Alkohol unlöslichen Rückstand, welcher mit heißem

Alkohol ausgewaschen und getrocknet bei Katalysator Nr. 3 6,0 % betrug und bei Nr. 6 7,2 %.

Die außerordentlich langsam vor sich gehende Entfettung — man muß tagelang mit siedendem Benzol extrahieren, um sie zu vollenden — spricht vielleicht für das Vorliegen einer Additionsverbindung von Fett und Nickeloxyd, eine Hypothese, welche zuerst von Fokin für reduzierbare Verbindungen aufgestellt ist.[1])

Der gefundene Wasserstoff ist teilweise in okkludiertem Zustande (bzw. in loser chemischer Bindung mit einem Nickeloxyd) vorhanden, teilweise als organische Verbindung und wohl auch als Wasser; denn Ipatiew hat gezeigt, wie schwer Nickeloxyd von Wasser vollständig zu befreien ist.

Schwefel wird verhältnismäßig wenig von dem Katalysator aufgenommen, wenn auch die Öle schwefelhaltig sind. In dem 8 mal zur Härtung gebrauchten Katalysator Nr. 6 wurde der Schwefelgehalt zu 0,87 % gefunden. Bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure war Bildung von Schwefelwasserstoff durch den Geruch und die Schwärzung von Bleiacetatpapier festzustellen. Der Schwefel dürfte zum Teil wenigstens als Halbschwefelnickel vorhanden sein.

Auch Kieselsäure wird beim Erhitzen in Glas oder Quarzgefäßen, oder wenn sonst Gelegenheit dazu gegeben ist, von den Nickeloxyden aufgenommen. Fügt man noch den in organischer Bindung und als Wasser vorhandenen Sauerstoff hinzu, so bildet die Summe dieser Verunreinigungen den an 100 % fehlenden, zuweilen nur geringen „Rest", der nach häufigem Gebrauche des Katalysators, wie bei Nr. 6, erheblich wird.

Es ist schon oben erwähnt worden, daß der einmal gebrauchte Nickeloxydkatalysator eine bedeutend stärkere Aktivität besitzt, als der ungebrauchte. Mit einem solchen Katalysator geht die Hydrogenisation mit viel größerer Beschleunigung vor sich und auch bei wesentlich niedrigerer Temperatur. Bei frischem Nickeloxyd ist eine Temperatur oberhalb 200° für die Hydrogenisation erforderlich, bei 225° geht die Härtung langsam vor sich, bei 255° verhältnismäßig

[1]) Journ. russ. physiko-chem. Gesellsch. 42, 1075 (1910).

schnell. Sobald aber ein gewisses Stadium der Reduktion zu Nickelsuboxyd erreicht ist, geht die Hydrogenisation auch bei 200° und unterhalb 200° weiter.

Bemerkenswert ist z. B. folgender Versuch. 3 g frisches Nickeloxyd wurden mit 30 g Baumwollsaatöl bei 260° so lange mit Wasserstoff behandelt, bis das Oxyd schwarz geworden war und sich fein verteilt hatte. Die Erstarrungstemperatur des Fettes betrug jetzt 48°. Dieser Punkt wird bei der verhältnismäßig großen Menge des Katalysators schon in einer halben Stunde erreicht. Nun wurde abgekühlt auf 185°, frisches Baumwollsamenöl in einer Menge von 270 ccm zugegeben und mit starkem Wasserstoffstrom (ca. 10 Liter in der Minute) bei der konstanten Temperatur von 185° weiter behandelt. Nach einer halben Stunde betrug die Erstarrungstemperatur einer herausgenommenen Probe 36,5°, nach einer weiteren halben Stunde 45°.

Man kann auch ein auf andere Weise dargestelltes Nickelsuboxyd mit ähnlichem Erfolge als Reduktionskatalysator verwenden. Wir haben es z. B. in der von Moore angegebenen Weise durch kathodische Reduktion einer alkalischen Kaliumnickelcyanidlösung gewonnen, wobei zunächst eine intensiv rote, kolloidale Lösung entsteht. Das fertige Präparat stellte kein völlig reines Suboxyd dar — es enthielt unserer Ansicht nach noch Nickelcyanür — besaß aber die von Moore angegebenen Eigenschaften: es war magnetisch, entwickelte mit Säure Wasserstoff und zeigte, wie wir besonders fertstellten, keine elektrische Leitfähigkeit. Diese Substanz hat nicht nur dem Wasser, sondern auch Ölen gegenüber die Eigenschaft kolloidaler Löslichkeit. In heißes Baumwollsamenöl gebracht, verteilt sie sich darin aufs feinste, das Öl schwarz färbend, und ist, wie der schnelle Verlauf der Hydrogenisation bei 210° ergab, schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur ein vorzüglicher Reduktionskatalysator.

Ob das Nickelsuboxyd das einzige Oxyd des Nickels ist, welches die Wasserstoffübertragung auf ungesättigte Verbindungen als Katalysator zu vermitteln vermag, ist eine Frage, die wir zur Zeit nicht entscheiden können. Tatsache ist, daß bei Verwendung höherer Oxyde die erste Phase der bei 250° eintretenden Hydrogenisation die ist, daß sich magnetisches

Nickelsuboxyd bildet und daß, wenn man von vornherein Nickeloxyde verwendet, welche das magnetische Nickelsuboxyd enthalten, die Hydrogenisation erheblich schneller und bei niedrigerer Temperatur verläuft.

Die oben festgestellte Tatsache, daß die Reduktion des Nickeloxydes bei der Hydrogenisation ungesättigter Fette nicht bis zu metallischem Nickel geht, ist interessant mit Rücksicht auf das Verhalten von Nickeloxyd gegen Wasserstoff bei Abwesenheit fremder, öliger Substanzen.

Wenn man über sehr fein verteiltes, voluminöses Nickeloxydul reinen trockenen Wasserstoff leitet, so findet bei 190° bereits eine teilweise Reduktion bis zu Nickel statt. Direkt mit Luft in Berührung gebracht, verglimmt das reduzierte Metall und zeigt dann keine elektrische Leitfähigkeit mehr. Die Reaktion kann, wenn sie nicht sofort spontan erfolgt, leicht dadurch eingeleitet werden, daß man für einen Augenblick einen elektrischen Strom durch die Masse sendet. Wird aber pyrophores Nickel in Benzol geschüttet, so läßt es sich ohne Veränderung abfiltrieren und im Vakuum trocknen. Es hat die Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung zu oxydieren, verloren, zeigt aber hohe elektrische Leitfähigkeit.

Bei höherer Temperatur geht die Reduktion des Nickeloxyds schneller von statten.

Versuch. 5 g voluminöses Nickeloxydul wurden trocken bei 220° mit Wasserstoff 4 Stunden lang reduziert, nach dem Erkalten in Benzol eingetragen. Der Stahlmagnet zog alle festen Teilchen ohne Rückstand aus dem Benzol heraus.

0,2149 g Substanz lieferten 73,88 ccm Wasserstoff, d. h. pro Gramm 343,8 ccm, entsprechend 90,1 % Ni, bzw. 74,5 % Ni und 25,5 % Ni_2O.

Man muß annehmen, daß die Oberfläche der Teilchen zu metallischem Nickel reduziert sind, während sie im Innern noch einen Kern von Nickeloxyd, vielleicht von Nickelsuboxyd, bergen.

In einem anderen Versuch wurde voluminöses Nickeloxydul 8 Stunden lang bei 260° mit Wasserstoff reduziert. Das Produkt enthielt 98,0% Nickel, war daher fast reines Metall. Unsere Ergebnisse entsprechen also in diesem Punkte durchaus den Angaben von Ipatiew: Bei Reduktion von

trockenem Nickeloxyd mit Wasserstoff wird schon bei 190° metallisches Nickel gebildet, bei 220° hat man in 4 Stunden schon 90% Nickel, bei 260° ist, wenn man sehr fein verteiltes, voluminöses Nickeloxyd anwendet, die Reduktion zu Metall fast vollständig.

Ganz anders, wenn das Nickeloxyd in das zu hydrogenisierende Öl eingetaucht, von diesem benetzt ist. Das Öl wirkt hier als Schutzelement, und die Reduktion des Oxyds geht überhaupt nicht bis zum Metall. Das gilt nicht bloß für Nickeloxyd, sondern auch für andere Metalloxyde, selbst für das so leicht reduzierbare Silberoxyd. Letzteres wurde in raffiniertes Baumwollsaatöl eingetragen und nach Erhitzung auf 260° eine Stunde lang Wasserstoff durch das Öl geleitet. Das Silberoxyd blieb völlig unverändert und leitete, in reinem Zustande isoliert, den elektrischen Strom nicht. Dieser Versuch gelingt natürlich nur bei Verwendung eines Öles, welches an sich keine Silberoxyd reduzierenden Bestandteile, also z. B. keine Spuren von Aldehyden, enthält.

In trockenem Zustande wird Silberoxyd nach Versuchen von Glaser[1]) durch Wasserstoff bereits bei 100° zu metallischem Silber reduziert.

Daß das Nickeloxyd als Reduktionskatalysator auch durch andere Oxyde ersetzbar ist, sei hier nur kurz erwähnt. 40 ccm freie Ölsäure wurden bei Gegenwart von 0,8 g voluminösem Kupferoxyd 5 Stunden lang bei 255°—260° mit Wasserstoff behandelt und dadurch auf den Erstarrungspunkt 40° gebracht. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Fettsäure bei 70° und erwies sich durch die Analyse als Stearinsäure.

Eisenoxydul, erhalten durch Fällung von Eisenvitriollösung mit Kalilauge und Trocknen der ausgewaschenen Niederschlages im Vakuum bei 110°, wirkt ebenfalls unter den bezeichneten Bedingungen als Wasserstoffüberträger, wenn auch erheblich langsamer.

Andrerseits übt, wie bereits im Anfang dieses Abschnittes erwähnt wurde, eine Anzahl von Metalloxyden, in nur sehr geringer Menge dem Nickeloxyd zugesetzt, eine noch be-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 36, 9 (1903).

schleunigendere Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung aus. Soweit wir bisher feststellen konnten, wird die katalytische Wirkung von Nickeloxyd begünstigt durch Zusätze sowohl des Oxyds des Aluminiums wie des Silbers, ferner durch Zirkonoxyd, Titanoxyd, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Magnesiumoxyd. Durch Zusatz kleiner Mengen eines dieser Oxyde kann die Zeit der Hydrogenisation wesentlich abgekürzt werden.

Nickelsalze als Katalysatoren.

Wir haben auch organische Nickelsalze zur Hydrogenisation fetter Öle benutzt und befriedigende Resultate damit erhalten. Indessen ist die Wirkung keine eigenartige, es geht ihr eine Spaltung der organischen Salze unter Bildung von Nickeloxyden — unter besonderen Umständen auch von metallischem Nickel — voraus.

Zum Verständnis dieser Erscheinung sei zunächst hingewiesen auf eine Beobachtung, die wir schon vor 4 Jahren gemacht haben[1]), daß nämlich Nickel- und Kupfersalze organischer Säuren bei Temperaturen zwischen 150° und 250° unter Ausscheidung des Metalles die freie Säure bilden. Ausführlicher untersucht wurde dann die Verdrängung der Metalle aus ihren Salzen durch Wasserstoff (bei Gegenwart von Wasser) von Ipatiew und Werschowsky.[2]) Diese Forscher kommen zu dem Schluß: „Die Reaktion kann entweder nicht weiter als bis zur Bildung eines basischen Salzes gehen — 1. Phase, oder bis zur Bildung des Hydroxyds oder des Oxyds — 2. Phase, oder endlich bis zur Ausscheidung des Metalls — 3. Phase; alles hängt von der Temperatur, dem Druck, der Konzentration und der Zeit ab.“

Wie sich Nickelsalze, welche in einem fetten Öl suspendiert sind, bei höherer Temperatur gegen Wasserstoff verhalten, konnte man von vorneherein nicht sicher wissen. Jedenfalls war aber die Beständigkeit organischer Nickelsalze unter diesen Arbeitsbedingungen unwahrscheinlich. Entstehen

[1]) D. R. P. Nr. 217846 vom 22. Novbr. 1908.
[2]) Ber. 42, 2080 (1909).

doch bei der Hydrogenisation mit Nickeloxyd als Katalysator auch bei Gegenwart freier Fettsäuren keine erheblichen Mengen von Nickelseifen. Man kann freie Ölsäure mit einem (Nickelsuboxyd enthaltenden) Nikeloxydkatalysator außerordentlich schnell hydrogenisieren und beobachtet dabei nur geringe Bildung von Nickelseifen, die wahrscheinlich erst beim Abkühlen und Abstellen des Wasserstoffs entstehen.

Umgekehrt war hieraus zu schließen, daß Nickelseifen in Ölemulsion bei 250° durch Wasserstoff zersetzt werden.

Dies ist nun in der Tat der Fall.

Wenn man das Nickeloxyd in Form eines organischen Salzes, als Formiat, Acetat, Oleat oder als linolensaures Nickel dem zu hydrogenisierenden Öle zusetzt, dieses dann erhitzt und mit Wasserstoff behandelt, so ist das Endresultat das nämliche, als wenn Nickeloxyd als Katalysator verwendet wäre. Es findet ebenfalls eine Aufnahme des Wasserstoffes durch das ungesättigte Öl statt. Bevor dies aber geschieht, zersetzt sich das organische Nickelsalz, indem sich dabei, je nach den näheren Bedingungen, Nickeloxyd oder auch metallisches Nickel bildet.

Das Nähere ergibt sich aus folgenden Einzelversuchen.

Versuch 1.

200 g Baumwollsaatöl wurden mit 6 g Nickelformiat[1]) (entsprechend 2,4 g NiO) vermischt, erhitzt und bei 253° mit einem starken Wasserstoffstrom behandelt. Die Flüssigkeit wurde bald schwarz, ein Anzeichen für die Bildung fein verteilten Nickeloxydes oder metallischen Nickels. Nach einer Stunde betrug der Erstarrungspunkt 45,7°, nach $1^1/_2$ Stunden war er auf 51,5°[2]) gestiegen.

---

[1]) Das Nickelformiat war dargestellt durch Auflösen von voluminösem Nickeloxyd in Ameisensäure und Eindampfen zur Krystallisation. Durch Analyse wurde festgestellt, das seine Zusammensetzung der Formel $Ni(CHO_2)_2 + 2$ aq entsprach.

[2]) 200 g desselben Cottonöles zeigten, mit 1 g voluminösem Nickeloxyd als Katalysator bei 260° hydrogenisiert, nach einer Stunde den Erstarrungspunkt 48,5°. Die katalytische Reduktionswirkung des Nickeloxyds ist also erheblich günstiger als die des Formiates, da von ersterem

Die Flüssigkeit wurde zentrifugiert, die zurückgewonnene katalytische Masse zur Entfernung des anhaftenden Fettes im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Das auf diese Weise gewonnene schwarze Pulver leitete, zu einer Pastille gepreßt, den elektrischen Strom gut, enthielt also metallisches Nickel, daneben aber, wie die Analyse ergab, viel Nickeloxyde. Der wiedergewonnene Katalysator war stark magnetisch und entwickelte mit Säuren Wasserstoff. Etwas unverändertes Nickelformiat konnte nachgewiesen werden, daneben Nickelpalmitat.

Die quantitative Analyse ergab folgende Daten:

a) Gesamtnickelgehalt (elektrolytisch bestimmt): 65,36 %.
b) Wasserstoffentwicklung: 136,2 ccm pro Gramm des Katalysators.
c) Kohlenstoffgehalt: 8,36 %.

Berechnet man den gesamten Kohlenstoffgehalt unter Vernachlässigung anderer organischer Verbindungen auf Nickelformiat und ferner die vorhandenen Nickeloxyde (ein Gemenge von Nickelsuboxyd und Nickeloxydul) als Nickelsuboxyd, so ergibt sich aus den analytischen Daten folgende Zusammensetzung der katalytischen Masse:

$Ni(CHO_2)_2$	51,8 %
Ni_2O	30,1 „
Ni	17,3 „
	99,2 % .

In Wirklichkeit ist wegen des vorhandenen Nickelpalmitates und kohliger Verunreinigungen mehr Nickelformiat zersetzt und der Gehalt an Nickeloxyden noch höher.

Versuch 2.

300 g Baumwollsaatöl wurden mit 9 g Nickelformiat bei 210° hydrogenisiert. Der Katalysator wurde ebenfalls schwarz, verteilte sich in dem Öl ziemlich gut, und nach $3^1/_2$ Stunden

---

der Menge nach weniger als die Hälfte (bezogen auf Nickeloxydgehalt) notwendig war, um mindestens die gleiche Hydrogenisationsgeschwindigkeit zu vermitteln. Offenbar erfordert die Zersetzung des Formiates doch längere Zeit als die teilweise Reduktion des reinen Oxydes zu Nickelsuboxyd und hierdurch bedingte feine Verteilung im Öl.

war die Erstarrungstemperatur 52,5°. Die ebenso wie im Versuch 1 isolierte katalytische Masse verhielt sich diesmal insofern anders, als sie, zur Pastille gepreßt, den elektrischen Strom nicht leitete. Bei der niedrigeren Temperatur war also kein metallisches Nickel entstanden, sondern nur Nickeloxyde. Die isolierte Masse war stark magnetisch und entwickelte mit Säuren Wasserstoff. Die zurückgewonnene katalytische Masse unterschied sich in nichts von der bei Benutzung von Nickeloxydul als Katalysator erhaltenen, abgesehen davon, daß der aus Versuch 2 isolierte Katalysator noch etwas unzersetztes Nickelformiat enthielt, welches durch Auskochen mit Alkohol in Lösung gebracht werden kann. Die zurückgewonnene katalytische Masse stellt also im wesentlichen ein Gemenge von Nickeloxydul und Nickelsuboxyd dar, dem unzersetztes Nickelformiat und etwas Nickelpalmitat beigmengt sind.

Versuch 3.

200 g Baumwollsaatöl wurden mit 6 g Nickelacetat und 20 ccm Wasser vermischt und in der Hitze mit Wasserstoff behandelt. Zunächst wurde die Temperatur lange Zeit auf 215°—220° gehalten. Es trat keine Veränderung des grünen Nickelacetates und keine Härtung des Öles ein. Als dann auf 240°—250° erhitzt wurde, färbte sich die Masse plötzlich schwarz, der Katalysator begann sich im Öle fein zu verteilen, nach $1^1/_2$ Stunden betrug der Erstarrungspunkt 49°. Der entfettete Katalysator erwies sich wieder stark magnetisch, ohne indessen den elektrischen Strom zu leiten.

Versuch 4.

250 ccm Leinöl wurden mit 6,3 g linolensaurem Nickel (ein basisches Salz aus reiner α-Linolensäure hergestellt, entsprechend 1,2 g Nickeloxydul) versetzt und bei 265° hydrogenisiert. Nach 3stündiger Dauer des Versuchs betrug der Erstarrungspunkt des Öles 44,5°. Der mit Benzol entfettete Katalysator zeigte keine elektrische Leitfähigkeit, aber starken Magnetismus.

Die quantitative Analyse ergab:

a) Gesamtnickelgehalt: 42,95 %.

b) Wasserstoffentwicklung: 69,0 ccm pro Gramm des Katalysators.

Hieraus läßt sich folgende Zusammensetzung berechnen:

Ni_2O	29,6 %
NiO	13,6 „
$Ni(C_{18}H_{35}O_2)_2$	56,8 „
nebst Verunreinigungen	
	100,0 %.

Versuch 5.

a) 200 g Baumwollsaatöl wurden mit 11,5 g ölsaurem Nickel bei 250° hydrogenisiert. Oberhalb 220° tritt allmählich Schwarzfärbung ein. Nach 2 Stunden war der Erstarrungspunkt anf 41° gestiegen. An der Glaswand des Kolbens hatte sich ein glänzender Spiegel von metallischem Nickel gebildet, der sich in größeren Flittern ablösen ließ.

b) Derselbe Versuch wurde bei 210°—215° wiederholt. Eine Härtung trat im Laufe von $2^1/_2$ Stunden nicht ein. Hingegen zersetzte sich das Nickeloleat im Laufe dieser Zeit vollständig, indem sich alles Nickel als Metallspiegel abschied.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß die organischen Nickelsalze an sich nicht die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff auf ungesättigte Fette zu übertragen. Solange sie unverändert sind, findet keine Hydrogenisation statt. Sobald aber eine genügend hohe Temperatur erreicht ist, werden die organischen Nickelsalze unter dem Einfluß des Wasserstoffs im allgemeinen so zersetzt, daß sich Nickeloxyde bilden, unter denen das magnetische Nickelsuboxyd eine besondere Bedeutung hat, da es die Eigenschaft besitzt, sich in Öl fein zu verteilen. Unter besonderen Bedingungen bildet sich auch Nickelmetall, besonders leicht bei Verwendung von ölsaurem Nickel, sowie aus Formiat bei Einhaltung einer höheren Temperatur (etwa 250°).

Eine katalytische Wirkung des metallischen Nickels kommt, da es sich in zusammenhängender Form als Spiegelbelag abscheidet, nicht in Betracht, dagegen wirken die aus den orga-

nischen Nickelsalzen entstandenen, im Öl fein verteilten Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren.

Zusammenfassung.

Zum Schluß mögen die wesentlichsten Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung nochmals zusammengestellt werden.

1. Metalloxyde vermögen direkt Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren zu übertragen.

2. Insbesondere besitzen Nickeloxyde schon unter gewöhnlichem Druck eine vorzügliche reduktionskatalytische Wirkung zur Hydrogenisation der genannten Verbindungen.

Das Nickeloxyd hat für diesen speziellen Zweck große Vorzüge vor dem metallischen Nickel. Diese bestehen hauptsächlich in der viel größeren, durch den Nickeloxydkatalysator vermittelten Hydrogenisationsgeschwindigkeit, sowie in der geringeren Empfindlichkeit gegen Vergiftungen durch andere Substanzen, namentlich sauerstoffhaltige und schwefelhaltige Gase.

3. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Nickels können sämtlich als Katalysatoren dienen.

Bei Verwendung von Nickeloxyd oder Nickeloxydul erfordert die Reaktion eine Temperatur von ca. 250°, während sie bei Gegenwart von Nickelsuboxyd schon bei 180° bis 200° vor sich geht. Die höheren Oxyde des Nickels unterliegen während der Wasserstoffübertragung einer teilweisen Reduktion zu Nickelsuboxyd, welches sich in dem Öl kolloidal verteilt. Nickelmetall entsteht dabei nicht, während Nickeloxyde ohne Gegenwart von Öl in einer Wasserstoffatmosphäre bereits bei 190° einer teilweisen, bei 260° — wenn sie sehr fein verteilt sind — einer vollständigen Reduktion bis zum Metall unterliegen. Nickelsuboxyd läßt sich von metallischem Nickel durch die mangelnde elektrische Leitfähigkeit und dadurch unterscheiden, daß es mit Kohlenoxyd kein Nickelcarbonyl bildet.

4. Ein schon einmal zur Hydrogenisation gebrauchter Nickeloxydkatalysator wirkt infolge seines Nickelsuboxydgehaltes aktiver; er überträgt den Wasserstoff auf die ungesättigten Fette und Fettsäuren schneller und bei niedrigerer Temperatur als vorher.

5. Die Hydrogenisationsgeschwindigkeit läßt sich noch dadurch beschleunigen, daß man ein sehr voluminöses Nickeloxydul verwendet.

Auch Zusätze geringer Mengen anderer Metalloxyde können die Aktivität der Nickeloxyde verstärken.

6. Nickelseifen bilden sich bei dem Prozeß nur in ganz untergeordneter Menge, wahrscheinlich erst nachträglich während der Abkühlung.

7. Organische Nickelsalze wirken an sich nicht als Reduktionskatalysatoren. Sie werden aber in dem auf 200° bis 250° erhitzten Öl, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, durch Wasserstoff zersetzt, indem sich Nickeloxyde und unter bestimmten Bedingungen auch metallisches Nickel bilden. Die Nickeloxyde wirken dann als Wasserstoffüberträger.

Aus Nickelformiat entsteht unter den genannten Bedingungen bei 210° Nickelsuboxyd, bei 250° daneben auch metallisches Nickel.

Sämtliche Analysen dieser Arbeit sind durch Herrn Dr. E. Rack, Assistenten am Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S., ausgeführt worden, dem wir für seine geschickte Hilfe unseren Dank aussprechen.

Halle a. S. und Sleaford, Januar 1913.

Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren;

von

Bror Holmberg.

(I. Mitteilung.)

I. Einleitung.

Während der letzten Jahre habe ich mich mit Versuchen über eventuell vorkommende Waldensche Umkehrungen bei möglichst einfach zusammengesetzten, carboxylfreien Verbindungen beschäftigt. Die Untersuchung wurde aus verschiedenen Ursachen nur langsam weitergeführt, und nach der Veröffentlichung meiner ersten diesbezüglichen Versuche[1]) erschienene Mitteilungen von englischen Forschern[2]) haben mich jetzt in weitem Umfange von der Fortsetzung dieser Untersuchung befreit. Kinetische Versuche mit halogensubstituierten Säuren haben mich indessen allmählich dazu geführt, das Problem der Waldenschen Umkehrung von einem anderen Gesichtspunkt anzugreifen.

Wie nämlich ich selber[3]), Hj. Johansson[4]) und L. Smith[5]) gezeigt haben, ist es eine allgemeine Erscheinung bei alkalischen Zersetzungen halogensubstituierter Säuren[6]), daß die Zersetzungsgeschwindigkeiten, wenn die Reaktionen bimolekular verlaufen, von der Natur und Konzentration des anwesenden

---

[1]) Ber. 45, 997 (1912).

[2]) Al. Mc. Kenzie u. G. W. Clough, Separat von den Verfassern, betitelt: Interconversion of the Enantiomorphous Forms of Phenylmethylcarbinol. British Association. Section B. Dundee 1912; R. H. Pickard u. J. Kenyon, Ber. 45, 1593 (1912).

[3]) Z. physik. Chem. 79, 147 (1912) und 80, 573 (1912).

[4]) Z. physik. Chem. 79, 621 (1912) und 81, 573 (1912).

[5]) Z. physik. Chem. 81, 339 (1912).

[6]) Auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Estersäuren habe ich dasselbe konstatieren können [Ber. 45, 2997 (1912)] und gleiche Phänomene dürften auch bei Reaktionen mit anderen Elektrolyten als Basen zu finden sein.

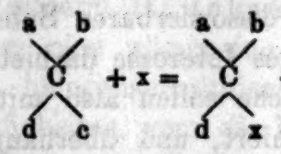
Metallions abhängig sind. Soviel ich aus dem bis jetzt zusammengebrachten Material beurteilen kann, beruht dies im großen und ganzen darauf, daß die Reaktionen zwischen undissoziiertem Salz und Hydroxylion und zwischen Salzanion und undissoziierter Base verhältnismäßig schneller vor sich gehen, als die Umsetzung zwischen den beiden Anionen. Daß die Reaktion zwischen den Anionen am langsamsten verläuft, dürfte so zu erklären sein, daß die im gleichen Sinn elektrisch geladenen Atomkomplexe einander abstoßen, so daß nur Ionen mit hinreichend großen Eigengeschwindigkeiten einander so nahe kommen können, daß eine Reaktion stattfindet.[1]) Nehmen wir außerdem an, daß die elektrische Ladung auf ein bestimmtes Atom lokalisiert ist, so wird es nicht gleichgültig sein, von welcher Richtung in bezug auf ein ionisiertes Atom sich die beiden Ionen einander nähern, und daraus ergibt sich ganz allgemein der Zusammenhang zwischen „Kationkatalyse" und dynamischer Stereochemie. Natürlich will ich nicht verneinen, daß auch zwischen elektrisch neutralen Radikalen anziehende und abstoßende Kräfte wirken, aber ich glaube, daß diese besonders bei ionisierten Atomen groß sind, und da es außerdem bei ihnen leicht ist, sich eine Vorstellung darüber zu machen, ob eine Anziehung oder eine Abstoßung anzunehmen ist, scheint eine Beschäftigung mit stereochemischen Reaktionen zwischen elektrolytisch dissoziierbaren Substanzen von diesem Gesichtspunkt aus einiges Interesse darbieten zu können. Die stereochemischen Versuche sollen also mit ionenkatalytischen Untersuchungen kombiniert, und überhaupt möglichst wohldefinierte Versuchsbedingungen gewählt werden.

Die Fragestellung sollte also zunächst die folgende sein: „Entstehen stereochemisch übereinstimmende Produkte, wenn zwei gleich geladene Ionen oder wenn ein Ion und ein dem anderen Ion entsprechendes elektrisch neutrales Molekül miteinander reagieren?" Aus naheliegenden Gründen wollte ich zuerst versuchen, diese Frage bei der alkalischen Hydrolyse von halogensubstituierten Säuren zu beantworten, und dabei wählte ich die Monohalogenbernsteinsäuren zu Versuchsobjekten. Dies geschah teils weil wir eben bei diesen Säuren dank den

[1]) Vergl. Jul. Meyer, Z. physik. Chem. 67, 257 (1909).

grundlegenden Untersuchungen von Walden das größte und vielseitigste Beobachtungsmaterial besitzen, teils weil durch Amidierung, Veresterung usw. der einen Carboxylgruppe auch nahe verwandte einbasische Säuren dargestellt werden können, und schließlich auch, weil ich mich seit langer Zeit mit den stereoisomeren Dihalogenbernsteinsäuren beschäftige.[1])

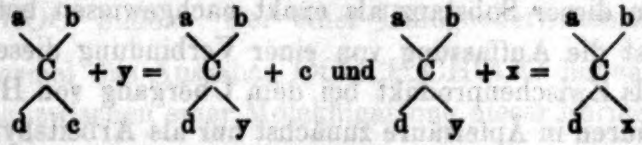
Die alkalischen Hydrolysen halogensubstituierter Säuren verlaufen indessen nur sehr selten rein bimolekular, und besonders ist dies nicht bei den Monohalogenbernsteinsäuren der Fall. Aus verschiedenen Gründen bin ich zu der Annahme gekommen, daß die Bildung von Äpfelsäure aus einer Halogenbernsteinsäure nicht durch direkten Austausch des Halogens gegen Hydroxyl vor sich geht, sondern daß eine unbeständige Propiolacton-β-carbonsäure, kurz „Äpfellactonsäure" im folgenden genannt, eine sehr wichtige Rolle bei dem Übergang einer Halogenbernsteinsäure in Äpfelsäure sowohl in alkalischer wie in neutraler und vielleicht auch in saurer Lösung spielt.[2]) Hierdurch erscheint allerdings das Herausschälen einer direkten Reaktion mit der zugesetzten Base erschwert, aber andererseits gibt ja diese Komplikation der Untersuchung noch einen neuen Reiz. Ich meine freilich keineswegs, daß eine Waldensche Umkehrung begreiflicher wird, wenn nachgewiesen werden kann, daß statt der Reaktion I eine Reaktionsserie mit Zwischen-

I 

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 145 (1911). — Svensk kemisk tidskrift 23, 128 (1911) und 24, 105 (1912).

[2]) In der Literatur sind viele Reaktionen beschrieben, welch diese Annahme stützen können, aber auf deren vollständige Erwähnung ich hier verzichte. Um allen Prioritätsstreiten in Bezug auf die Bildung von Lactonen aus β-halogensubstituierten Säuren vorzubeugen [siehe G. Senter, Ber. 45, 2321 (1912)] stelle ich nur fest: 1. daß schon im Jahre 1883 (Ber. 16, 2208) A. Einhorn gefunden hat, daß die β-o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure nach vorsichtiger Neutralisation mit Natron oder Soda Bromnatrium abspaltet, während sich das β-o-Nitrophenylpropiolacton ausscheidet; 2. daß 1897 A. Baeyer und V. Villiger (Ber. 30, 1954) durch Behandlung der as-Dimethylbrombernsteinsäure mit Silberoxyd eine α,α-Dimethylpropiolacton-β-carbonsäure erhielten, und 3. daß 1899 P. Walden (Ber. 32, 1851) die Möglichkeit diskutiert hat, daß aus

produkten von demselben Typus, II, stattfindet; aber wenn

II 

gefunden wird, daß sich die Umsetzung nicht nach dem ersten Schema, sondern vielleicht nach dem zweiten abspielt, so muß diese Sache zuerst sichergestellt werden, ehe man zu spekulieren beginnt. Im allgemeinen wird das Problem durch das Auffinden eines unvorhergesehenen Zwischenproduktes nur komplizierter werden müssen, denn dann wird es noch schwieriger zu sagen, in welcher Phase der Konfigurationswechsel vor sich geht. Hoffen kann man freilich, daß eben das Zwischenprodukt Eigenschaften besitzt, welche zur Aufklärung der Frage beitragen können, aber dies ohne weiteres anzunehmen, ist nicht richtig.

Die Lactonhypothese führte nun sogleich bei der Brombernsteinsäure zur Entdeckung einiger für die Klarlegung des stofflichen und zeitlichen Reaktionsverlaufs wichtigen Tatsachen, und da die vollständige Durchführung der geplanten Untersuchung viel Zeit in Anspruch zu nehmen drohte, wollte ich mir durch eine vorläufige Mitteilung[1]) eine ruhige Fortsetzung der Arbeit zusichern. Diese Notiz veranlaßte indessen G. Senter[2]) mitzuteilen, daß er beabsichtige, sich auch mit der Brombernsteinsäure zu beschäftigen. Deswegen, und da außerdem einige meiner bis jetzt erhaltenen Resultate einiges Interesse beanspruchen können, scheint es mir angemessen, schon jetzt etwas darüber mitzuteilen.

Nachdem das vorübergehende Auftreten von einem Zwischenprodukt bei der Hydrolyse der Brombernsteinsäure konstatiert worden war, sollte zuerst ermittelt werden, bei welcher Halogenbernsteinsäure, und unter welchen Umständen die möglichst große Konzentration des Zwischenproduktes erreicht werden kann. Die nächste Frage wird dann sein, welche Zusammensetzung, Konstitution und Eigenschaften dem labilen Stoff zukommen, und um nicht mißverstanden zu werden, betone ich ausdrücklich, daß, obgleich ich im folgenden immer

---

chlorbernsteinsaurem Silberoxyd zuerst eine Propiolacton-β- oder -α-carbonsäure entsteht.

[1]) Ber. 45, 1713 (1912). [2]) A. a. O.

von einer Äpfellactonsäure rede, ich doch noch nicht das Auftreten eben dieser Substanz als exakt nachgewiesen betrachte; vielmehr ist die Auffassung von einer Verbindung dieser Konstitution als Zwischenprodukt bei dem Übergang von Halogenbernsteinsäuren in Äpfelsäure zunächst nur als Arbeitshypothese anzusehen. Ob diese Hypothese auch zu etwas taugt, wird aus den mitgeteilten Ergebnissen ersichtlich werden.

Andere Zwischenprodukte bei der Hydrolyse halogensubstituierter Säuren sind auch in der letzten Zeit angenommen worden. G. Senter[1]) meint z. B., daß eine Zwischenstufe R.CH.COO zuerst auftreten kann. Welche reale Bedeutung Herr Senter dieser Formel zuschreiben will, ist mir nicht recht klar; aber da er annimmt, daß sich der Stoff, oder vielleicht besser der Atomkomplex, sogleich mit dem Wasser oder mit anderen Stoffen umsetzt, wird wohl auch nicht nach Hrn. Senters Meinung die Substanz, um welche es sich bei den Halogenbernsteinsäuren handelt, durch eine solche Formel ($\bar{O}CO.CH_2.CH.COO$ oder $OCO.CH_2.CH.CO\bar{O}$?) repräsentiert werden können, denn diese Substanz kann unter geeigneten Umständen lange genug am Leben sein. Bei der Hydrolyse von Halogenessigsäuren in neutraler Lösung wird von demselben Forscher[2]) eine Zwischenverbindung, z. B. $BrCH_2.CO.O.CH_2COOM$, angenommen. Daß eine solche Estersäure in gewissen Fällen gebildet werden kann, habe ich gar nicht bestritten[3]), aber weder vor noch nach dem Erscheinen der Senterschen Abhandlungen habe ich bei den Halogenbernsteinsäuren, bei den von mir bisher benutzten Konzentrationen, irgend einige Gründe gefunden, welche zu der Annahme von einer durch Zusammentreten von zwei Säuremolekülen gebildeten Estersäure zwingen, sondern eher im Gegenteil. Alle hier auftretenden kinetischen Eigentümlichkeiten lassen sich ungezwungen aus der Lactonhypothese erklären. — Bei der Bildung von Alkoholsäuren aus Silbersalzen halogensubstituierter

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 95, 1837 (1909) und a. a. O.

[2]) Ber. 45, 2321 (1912); G. Senter und F. Bulle, Journ. Chem. Soc. Dezember-Heft, S. 2528 (1912); G. Senter u. Th. J. Ward, daselbst S. 2534.

[3]) Siehe Z. physik. Chem. 80, 595 (1912).

Säuren nimmt E. Biilmann[1]) an, daß sich zuerst Zwitterionen $R.\overset{+}{C}H.C\bar{O}\bar{O}$ bilden. Bei einer Halogenbernsteinsäure sollte diese Formel das Aussehen $\bar{O}COCH_2\overset{+}{C}HC\bar{O}\bar{O}$ haben, und eine Methode, zwischen einer Molekülgattung dieser Formel und einer der Formel des Anions der Äpfellactonsäure $\bar{O}.CO.CH_2.CH.C\bar{O}\bar{O}$ zu unterscheiden, läßt sich ja nicht angeben. Ob nun wirklich ein solches Zwitterion zuerst entsteht, und dann aus ihm die Lactonsäure, brauche ich nicht jetzt zu diskutieren, da in dieser Mitteilung keine kinetischen Versuche mit Silbersalzen beschrieben werden, und da Hr. Biilmann keine Meinung über den Mechanismus bei Alkalisalzen geäußert hat.[2])

II. Präparate.

l-Chlorbernsteinsäure. Von Kahlbaum bezogene Säure wurde durch Ausfällen mit Benzol aus Essigätherlösung gereinigt.

0,2856 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1285 n-Natron 29,15 ccm Lauge. Nach Hydrolyse wurden bei der Silbertitrierung 16,16 ccm 0,1153 n-$AgNO_3$ verbraucht.

Äquiv.-Gew. ber. 76,25 — gef. 76,25. Cl ber. 23,25 — gef. 23,13 %.

l-Brombernsteinsäure. Die Säure wurde aus Asparaginsäure, Stickoxyd und Brom dargestellt. Für die stereochemischen Versuche wurde die direkt auskrystallisierte, abgesaugte und mit Wasser gewaschene Säure verwendet.

0,1885 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1050 n-Baryt 18,27 ccm Lauge.

Äquiv.-Gew. ber. 98,5 — gef. 98,3.

0,7010 g Säure, in Essigäther zu 10,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dem-Rohr bei Zimmertemperatur $\alpha_D = -5^0\ 4'$, also $[\alpha]_D = -72{,}3^0$.

Da nach P. Walden[3]) der reinen l-Brombernsteinsäure die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -72{,}7^0$ bis $-72{,}6^0$ zukommt, bestand das Präparat aus praktisch stöchiometrisch wie stereochemisch reiner l-Brombernsteinsäure.

Für die kinetischen Versuche wurde die durch Extraktion

---

[1]) Ann. Chem. 388, 338 (1912). — Siehe auch H. Euler, Ber. 39, 2734 (1906).

[2]) Wie unten gezeigt wird, hat man wenigstens bei der Brombernsteinsäure keine stereochemische Ursache, einen anderen Mechanismus bei den Silber- als bei den Alkalisalzen anzunehmen.

[3]) Ber. 28, 2770 (1895).

der Mutterlauge nach der direkt auskrystallisierten Säure mit Äther gewonnene, weniger stark aktive Brombernsteinsäure benutzt, nachdem sie durch Fällen mit Benzol aus Essigätherlösung gereinigt worden war.

0,2935 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1285 n-Natron 23,27 ccm Lauge.

Äquiv.-Gew. ber. 98,5 — gef. 98,2.

l-Bromsuccinamidsäure. Aus Aspargin, Stickoxyd und Brom gemäß P. Walden[1]) dargestellt und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

0,3334 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1120 n-Natron 15,20 ccm Lauge.

Aquiv.-Gew. ber. 196,0 — gef. 195,8.

Jodbernsteinsäure. Durch Einwirkung von Jodkalium auf Brombernsteinsäure in absolut alkoholischer Lösung erhielten H. Brunner und E. Chuard[2]) Jodbernsteinsäure, welche sie jedoch nicht isolieren konnten, sondern als basisches Bleisalz charakterisierten. Ich habe nun eine große Zahl Versuche gemacht, um durch Umsatz von brombernsteinsaurem Kali mit Jodkalium in wäßriger Lösung die Jodbernsteinsäure darzustellen und dabei versucht, durch alkalimetrische und argentometrische Titrierungen und durch Drehungsbestimmungen die Reaktion zeitlich zu verfolgen. Die Messungen, welche viele interessante Einzelheiten darbieten, und auf welche ich in einer späteren Mitteilung zurückkomme, haben ergeben, daß aus l-brombernsteinsaurem Kali und Jodkalium durch direkte Substitution des Broms durch Jod l-Jodbernsteinsäure entsteht (wenigstens bei mäßigen Konzentrationen und 25°), aber daß es nicht möglich ist, alle Brombernsteinsäure in Jodbernsteinsäure umzuwandeln. Die benutzte „Jodbernsteinsäure" wurde in folgender Weise erhalten. 10 g l-Brombernsteinsäure und 25 g Jodkalium wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und nach genauer Neutralisation mit 1-normaler Kalilauge 5 Stunden lang bei 25° aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde Schwefelsäure und etwas Schwefligsäurewasser zugesetzt und die Lösung einmal mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers und Trocknen des Rückstandes im Exsiccator wurden 9,5 g sehr schwach gelbliche Substanz ge-

[1]) Ber. 28, 2769 (1895). [2]) Ber. 30, 200 (1897).

wonnen, welche beim Titrieren das Äquivalentgewicht 118,6 zeigte. Das Produkt wurde in Essigäther gelöst und mit Benzol wieder ausgefällt, wobei kleine, sehr schwach gelbliche, anscheinend einheitliche Blättchen auskrystallisierten. Wie die Analyse zeigt, bestand das Präparat jedoch auch jetzt nicht aus reiner Jodbernsteinsäure.

0,2127 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,1120 n-Natron 16,04 ccm Lauge. Die Lösung wurde mit noch 10 ccm Lauge versetzt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Unschädlichmachen des Alkaliüberschusses mit Kohlensäure wurde mit 0,1153 n-$AgNO_3$ titriert, wobei 7,82 ccm Lösung verbraucht wurden. Für die Zusammensetzung 87,3 % Jodbernsteinsäure + 12,7 % Brombernsteinsäure berechnet sich der Alkaliverbrauch zu 16,04 ccm und der Silberverbrauch zu 7,79 ccm.

Wird das Säuregemisch in verdünnter wäßriger Lösung mit Bleiessig versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen löst; die Lösung wird allmählich schwach gelb, und beim Erkalten krystallisiert Bleijodid aus.

Da die Jodbernsteinsäure in allen untersuchten Flüssigkeiten leichter als die Brombernsteinsäure löslich ist, habe ich jene Säure noch nicht völlig rein erhalten können. Das hier analysierte Gemisch wurde daher zu der kinetischen Messung verwendet, wobei sich jedenfalls zeigen mußte, ob sich unter denselben Bedingungen aus der Jodbernsteinsäure mehr Lactonsäure als aus der Brombernsteinsäure erhalten läßt.

III. Kinetische Versuche.

Die allgemeinen Eigenschaften der Lactone, die kinetischen Untersuchungen von W. Müller und F. Suckert[1]) und von Hj. Johansson[2]) sowie die Ergebnisse der hier mitzuteilenden Versuche haben mich dazu geführt, für die Umsetzung eines halogenbernsteinsauren Salzes in (ursprünglich) neutraler Lösung das folgende Schema aufzustellen, in dem die Brombernsteinsäure als Beispiel dient, und in welchem noch nicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen unterschieden wird:

I. $MOCOCHBrCH_2COOM = MBr + MOCO\overline{CHCH_2COO}.$

II. $MOCO\overline{CHCH_2COO} + H_2O(+\overset{+}{H})^3) =$

[1]) Ber. 37, 2598 (1904). [2]) A. a. O.

[3]) Hierdurch soll angedeutet werden, daß die Reaktion vorzugsweise

$$MOCOCH(OH)CH_2COOH(+\overset{+}{H}).$$

III. $MOCO\overline{CHCH_2COO} + MBr(+\overset{+}{H}) = MOCOCHBrCH_2COOM\,(+\overset{+}{H}).$

IV. $MOCOCHBrCH_2COOM = MOCOCH{=}CHCOOM + HBr.$

Aus Hj. Johansons[1]) Versuchen und den Mengenverhältnissen[2])[3]) zwischen gebildeter Äpfelsäure und Fumarsäure ergibt sich wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit für die Reaktionen der Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung das Schema:

1. $MOCOCHBrCH_2COOM = MOCO\overline{CHCH_2COO} + MBr.$
2. $MOCO\overline{CHCH_2COO} + MOH = MOCOCH(OH)CH_2COOM.$
3. $MOCOCHBrCH_2COOM + MOH = MOCOCH{=}CHCOOM + MBr + H_2O.$

Im folgenden werden nun einige Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeiten halogenbernsteinsaurer Salze mitgeteilt, wobei besonders nach Anhaltspunkten für die präparative Arbeit gesucht wurde. Da außerdem die Verhältnisse zu kompliziert sind, um eine eingehende mathematische Behandlung zu gestatten, wurde nicht die allergrößte erreichbare Genauigkeit bei den Messungen erstrebt. Die Lösungen wurden möglichst schnell bereitet und bei 25° aufbewahrt. Nach gewünschten Zeiten wurden passende Quantitäten herauspipettiert und mit Natronlauge und Phenolphtalein titriert. Die Lösungen wurden dann mit kohlensäurehaltigem Wasser entfärbt und so mit Silbernitratlösung und Kaliumchromat titriert.

In den Tabellen bedeutet St die Zeit in Stunden, Alk die verbrauchte Menge (in ccm) Lauge und Arg die Menge Silberlösung. % Säure bedeutet die aus der Alkalititrierung berechnete Menge freigemachter Säure in Prozenten der ganzen möglichen Menge und % Bromid usw. hat die analoge Bedeutung. % Lact. endlich ist die Differenz % Bromid — % Säure, welche nach meiner Meinung der Menge der in der Lösung befindlichen Äpfellactonsäure entspricht. A bedeutet

---

in saurer Lösung mit merkbarer Geschwindigkeit vor sich geht, also „durch Wasserstoffionen katalysiert wird."

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 37, 2598 (1904).

[3]) Siehe auch W. Lossen und E. Mendthal, Ann. Chem. 348, 261 (1906).

die Anfangskonzentration des halogenbernsteinsauren Salzes in Mol./Liter.

Tabelle 1.

Versuch mit chlorbernsteinsaurem Natron. Je 20,00 ccm Lösung wurden mit 0,1120 n-Natron und 0,1153 n-$AgNO_3$ titriert. A = 0,0560

St	Alk	Arg	% Säure	% Chlorid	% Lact.
2	0	0,13	—	—	—
7	0,03	0,31	0,3	3,2	2,9
31	0,25	1,10	2,5	11,3	8,8
96	1,00	2,17	10,0	22,3	12,3
170	2,40	3,71	24,0	38,2	14,2
338	4,87	5,70	48,7	58,7	10,0
627	6,88	7,45	68,8	76,7	7,9

Tabelle 2.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron. Titrierungen wie oben, A = 0,0560.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,05	2,36	0,5	24,3	23,8
$8^1/_2$	0,63	6,21	6,3	63,9	57,6
22	2,21	7,93	22,1	81,7	59,6
47	4,48	8,40	44,8	86,5	41,7
95	6,91	8,75	69,1	90,1	21,0
197	8,60	9,22	86,0	95,0	9,0

Tabelle 3.

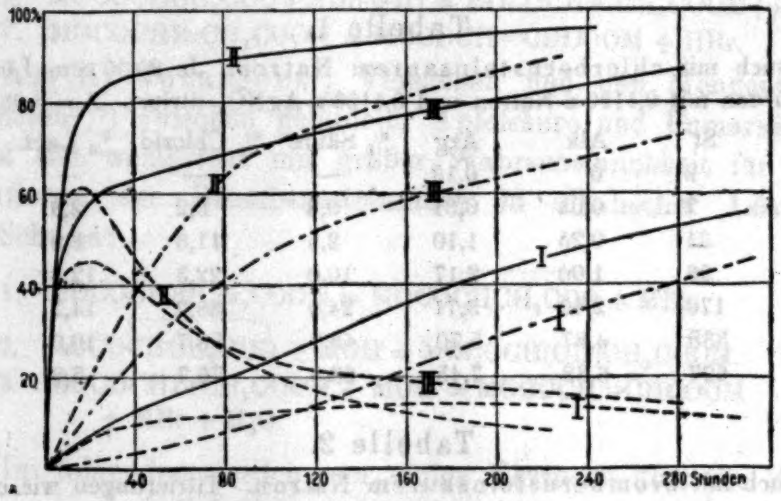
Versuch mit „jodbernsteinsaurem“[1]) Natron. Titrierungen wie oben. Umschläge besonders bei den ersten Silbertitrierungen unscharf. A = 0,0560.

St	Alk	Arg	% Säure	% Jodid	% Lact.
2	0,08	2,2	0,8	23	22
6	0,23	4,0	2,3	41	39
22	1,40	5,7	14,0	59	45
73	3,88	6,5	38,8	67	28
145	5,67	7,5	56,7	77	20
288	7,32	8,5	73,2	87,5	14

Besserer Übersichtlichkeit wegen werden die Messungen auch graphisch wiedergegeben. Auf den Tafeln repräsentiert die Kurve — die Halogenabspaltung, die Kurve —.—.— die Säureproduktion und die Kurve ..... die anwesende Lactonsäuremenge.

[1]) Vergl. S. 462.

Tafel I.



I. Chlorbernsteinsaures Natron
II. Brombernsteinsaures Natron
III. „Jodbernsteinsaures" Natron
} A = 0,0560.

Wie ersichtlich, sind die Verhältnisse bei der Brombernsteinsäure die günstigsten für die Lactonbildung, und daher soll zuerst diese Säure untersucht werden. Da aus allen drei Säuren dieselbe Äpfellactonsäure gebildet werden soll, wäre anzunehmen, daß die Konzentration dieser Säure am größten bei der Halogenbernsteinsäure werden wird, welche am leichtesten ihr Halogen abspaltet, also wohl bei der Jodbernsteinsäure. Indessen wird auch Spuren von Fumarsäure gebildet, und da diese Säure sowohl die Verseifung der Lactonsäure als auch die Rückbildung der Halogenbernsteinsäure aus dem Lacton (Reaktionen II und III) erleichtert, und da außerdem gemäß Brunner und Chuat[1]) aus der Jodbernsteinsäure außerordentlich leicht Fumarsäure entsteht, sind die Ergebnisse der Messungen durchaus verständlich.[2])

---

[1]) A. a. O.

[2]) Möglich ist auch, das Reaktion III bei der Jodbernsteinsäure auch in neutraler Lösung mit merkbarer Geschwindigkeit vor sich geht; daß also das Gleichgewicht
Halogenbernsteinsaures Salz $\rightleftarrows$ Apfellactonsaures Salz + Haloidsalz
bei dieser Säure verhältnismäßig weit nach links liegt.

Tabelle 4.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron. 2,00 ccm wurden mit 0,1285 n-Natron und 0,1153 n-$AgNO_3$ titriert. A = 0,487.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,06	2,19	0,8	25,9	25,1
6	0,28	4,00	3,7	47,3	43,6
24	1,46	4,85	19,3	57,4	38,1
98	3,20	6,38	42,2	75,5	33,3
170	3,86	6,93	50,9	82,0	31,1
337	4,60	7,38	60,7	87,3	26,6
865	5,25	7,80	69,3	92,3	23,0

Tabelle 5.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron. 20,00 ccm wie in Tab. 4 titriert. A = 0,0642.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,05	2,80	0,5	25,1	24,6
6	0,32	6,30	3,2	56,5	53,3
24	2,48	9,45	24,8	84,8	60,0
98	7,12	10,42	71,2	93,5	22,3
170	8,42	10,88	84,2	97,6	13,4

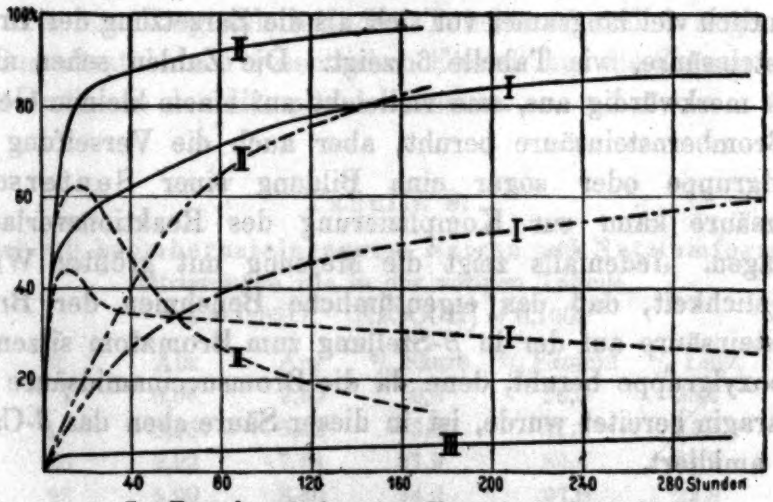
Tabelle 6.

Versuch mit bromsuccinamidsaurem Natron. 10,00 ccm wie in Tab. 1 titriert. A = 0,1120.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
3	0,03	0,36	0,3	3,7	3,4
20	0,09	0,39	0,9	4,0	3,1
73	0,19	0,46	1,9	4,7	2,8
191	0,30	0,60	3,0	6,2	3,2
336	0,47	0,78	4,7	8,0	3,3

Auf Tafel II sind die Zahlen der Tabellen 4—6 graphisch wiedergegeben.

Tafel II.



I. Brombernsteinsaures Natron, A = 0,487.
II. „ „ A = 0,0642.
III. Bromsuccinamidsaures „ A = 0,1120.

Wie ersichtlich, geht die Bromabspaltung anfangs gleich schnell in der konzentrierten wie in der verdünnten Lösung vor sich; aber allmählich wird die Bromionproduktion in der ersten Lösung langsamer als in der zweiten, so daß schon nach 6 Stunden und einer Gesamtzersetzung von ca. 50% verhältnismäßig mehr Brom in dieser als in jener Lösung abgespalten ist, und beim Fortschreiten der Reaktion wird die Differenz immer größer. Hierfür dürfte die in der ersten Lösung allmählich ziemlich groß gewordene absolute Bromidkonzentration verantwortlich zu machen sein, wodurch Reaktion III zu einer relativ großen Bedeutung gelangt. Andererseits bleibt die Konzentration der freien Wasserstoffionen wegen des großen Gehaltes an Salzen schwacher (zumal zum Teil zweibasischer) Säuren stets klein, wodurch Reaktion II keine große Geschwindigkeit erhält. Da die Geschwindigkeit der Reaktion III sowohl von der Bromid- wie von der Wasserstoffionkonzentration abhängig ist, und da der Effekt dieser Ionen nicht in beiden Fällen gleich groß zu sein braucht, scheint es qualitativ wohl begreiflich, daß die Lactonbildung sowohl als die Lactonverseifung langsamer in der konzentrierten als in der verdünnteren Lösung vor sich geht. Mathematisch dürften die Verhältnisse nicht zu bewältigen sein, sondern die einfache Wiedergabe der Messungen muß genügen.

Die Zersetzung der Bromsuccinamidsäure geht außerordentlich viel langsamer vor sich als die Zersetzung der Brombernsteinsäure, wie Tabelle 6 zeigt. Die Zahlen sehen allerdings merkwürdig aus, was vielleicht auf einem kleinen Gehalt an Brombernsteinsäure beruht, aber auch die Verseifung der Amidgruppe oder sogar eine Bildung einer Senterschen Estersäure kann zur Komplizierung des Reaktionsverlaufes beitragen. Jedenfalls zeigt die Messung mit größter Wahrscheinlichkeit, daß das eigentümliche Benehmen der Brombernsteinsäure auf der in β-Stellung zum Bromatom sitzenden Carboxylgruppe beruht, denn da die Bromsuccinamidsäure aus Asparagin bereitet wurde, ist in dieser Säure eben das β-Carboxyl amidiert.

Tabelle 7.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Bromnatrium. 20,00 ccm wurden wie in Tabelle 5 titriert. A = 0,0642. [NaBr] = 0,0657.

St	Alk	Arg — 11,40 ccm	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,06	2,65	0,6	23,8	23,2
6	0,32	5,88	3,2	52,7	49,5
24	2,27	8,32	22,7	74,6	51,9
98	6,44	9,57	64,4	85,8	21,4
170	7,87	10,31	78,7	92,4	13,7

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle 5 zeigt, daß Bromidzusatz die Reaktion verlangsamt, was sich aus Reaktion III ohne weiteres erklärt.

Tabelle 8.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Natriumnitrat. Titrierungen wie in der vorigen Tabelle. A = 0,0511. [$NaNO_3$] = 0,100.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,06	2,23	0,8	25,2	24,4
6	0,30	5,07	3,8	57,2	53,4
24	2,00	7,55	25,2	85,2	60,0
98	5,68	8,38	71,4	94,6	23,2
170	6,73	8,70	84,6	98,2	13,6

Wie ein Vergleich mit den Tabellen 2 und 5 zeigt, hat Natriumnitrat keinen wesentlichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure.

Tabelle 9.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Natriumformiat. Titrierungen wie in der vorigen Tabelle. A = 0,0511. [NaOCOH] = 0,100.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,06	2,30	0,8	26,0	25,2
6	0,28	5,12	3,5	57,8	54,3
24	2,22	7,94	27,9	89,6	61,7
98	5,90	8,60	74,2	97,0	22,8
170	6,87	8,80	86,4	99,3	12,9

Tabelle 10.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Natriumacetat. Titrierungen wie in dem vorigen Versuch.

A = 0,0511. [$NaOCOCH_3$] = 0,100.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,06	2,27	0,8	25,6	24,8
6	0,32	5,16	4,0	58,2	54,2
24	2,08	8,00	26,2	90,3	64,1
98	5,20	8,62	65,4	97,3	31,9
170	5,90	8,75	74,2	98,8	24,6

Tabelle 11.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Natriumsuccinat. Titrierungen wie im vorigen Versuch.

A = 0,0511. [Na-Succinat] = 0,100 Mol/Liter.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,08	2,41	1,0	27,2	26,2
6	0,37	5,30	4,6	59,8	55,2
24	2,12	7,95	26,7	89,7	63,0
98	4,79	8,72	60,2	98,4	38,2
170	5,18	8,80	65,2	99,3	34,1

Tabelle 12.

Versuch mit brombernsteinsaurem Natron und Natriummalat. Titrierungen wie im vorigen Versuch.

A = 0,0511 [Na-Malat] = 0,100 Mol/Liter.

St	Alk	Arg	% Säure	% Bromid	% Lact.
2	0,07	2,36	0,9	26,6	25,7
6	0,35	5,18	4,4	58,5	54,1
24	1,70	8,06	21,4	91,0	69,6
98	4,18	8,71	52,6	98,3	45,7
170	4,58	8,77	57,6	99,0	41,4

Ein Vergleich zwischen den Tabellen 2, 5, 8, 9, 10, 11 und 12 zeigt nun, daß Zusatz von Neutralsalzen schwacher Säuren die Bromabspaltung beschleunigt, aber die Verseifung der Äpfellactonsäure verlangsamt, wodurch die Konzentration dieser Säure vergrößert wird. Dies wird ohne weiteres daraus verständlich, daß die Konzentration der freien Wasserstoffionen durch die Gegenwart der Neutralsalze herabgedrückt wird, wodurch die Geschwindigkeit der Reaktion II (und III) vermindert wird. Da schon solche Salze in der Lösung anwesend sind, ist der Effekt nicht allzu groß, aber jedenfalls wohl merkbar, sobald die Säure des zugesetzten Salzes so schwach wie

Essigsäure ist. Die Ameisensäure ist dagegen zu stark, um eine ausgeprägte Wirkung von Formiaten zu gestatten. Daß äpfelsaure Salze effektiver als Succinate sind, obgleich die sekundäre Affinitätskonstante der Äpfelsäure (8.10^{-6})[1]) größer als dieselbe Konstante der Bernsteinsäure (2.10^{-6})[1]) ist, dürfte wenigstens zum Teil darauf beruhen, daß eben Äpfelsäure bei der Hydrolyse gebildet wird.

Auf eine Eigentümlichkeit möchte ich hinweisen, nämlich daß der Einfluß von Konzentrationsänderungen und Zusätzen sich erst merkbar macht, nachdem eine größere Menge des Broms in den ionisierbaren Zustand übergegangen ist. Dies ist aber leicht begreiflich, denn da das Reaktionsvermögen der Äpfellactonsäure an diesen Einflüssen schuld ist, muß erst eine gewisse Menge dieser Säure gebildet sein, ehe ein merkbarer Effekt eintreten kann.

Eine weitere Methode, die Konzentration der Äpfellactonsäure zu vergrößern, scheint die Reaktion III darbieten zu können, nämlich das Wegschaffen des Bromions durch ein Metall, das eine unlösliche oder eine komplexe Bromverbindung geben kann, und solche Versuche habe ich auch im Gang. Daß Gegenwart von Silbersalzen die Hydrolyse von α-halogensubstituierten Säuren stark beschleunigt, haben H. Euler[2]) und G. Senter[3]) gezeigt, und gemäß den hier gemachten Überlegungen ist dasselbe Verhältnis bei β-substituierten Säuren zu erwarten. Ob die Ursache des Phänomens bei beiden Arten Säuren dieselbe ist, lasse ich jedoch hier unerörtert.

IV. Stereochemische Versuche.

Durch die folgenden Versuche sollte entschieden werden, ob die Art der Verseifung der Äpfellactonsäure irgend einen Einfluß auf die Aktivität der entstehenden Äpfelsäure ausüben kann. Da nicht die ganze in einem Versuch gebildete Menge Äpfelsäure direkt chemisch rein erhalten werden kann, sind die aus den beobachteten Drehungen berechneten stereo-

[1]) W. A. Smith, Z. physik. Chem. 25, 260 (1898).
[2]) Ber. 39, 2726 (1906).
[3]) Journ. chem. Soc. 97, 346 (1910).

chemischen Zusammensetzungen der direkt gebildeten Produkte nicht allzu exakt. — Ein Fehler kann durch Racemisierung während des Verarbeitens der Reaktionsgemische entstehen. Bei einem Versuch mit reiner l-Äpfelsäure wurde diese Säure in Wasser gelöst, mit Natron neutralisiert und dann wieder mit überschüssiger (circa der doppelten berechneten Menge) Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, wonach die Lösung wie in den unten beschriebenen Versuchen mit Brombernsteinsäure verarbeitet wurde. Die wieder isolierte Äpfelsäure hatte wegen Racemisierungen oder Einführung von Verunreinigungen das Drehungsvermögen um kaum 10% vermindert, was also höchstens einem Gehalt von 5% d-Säure in dem Produkt entspricht. — Ein Fehler wegen unvollständigerer Extrahierung der racem-Säure als der aktiven Säure ist kaum zu befürchten da auch die racem-Säure in warmem Essigäther leicht löslich ist, und außerdem die Extrahierung jedes Rückstandes wenigstens viermal wiederholt wurde. — Da die Gesetze der Drehungsänderungen der Äpfelsäure beim Zusatz von Molybdaten und derartigen Substanzen noch nicht völlig klar gestellt sind, machte ich einen Versuch, um zu prüfen, ob man aus dem Drehungsvermögen eines teilweise racemischen Präparates nach Zusatz von Ammoniummolybdat die Zusammensetzung berechnen kann. 2 g racem-Brombernsteinsäure wurden mit 1 n-Natron neutralisiert und dann durch gelindes Erwärmen in alkalischer Lösung in Äpfelsäure übergeführt. Damit nicht zuviel Fumarsäure entstehen sollte, wurde die Lauge während der Operation nur in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Zusatz genügender Menge Chlorwasserstoffsäure wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung so wieder eingedunstet, und dies wurde noch zweimal wiederholt, wonach der Rückstand dreimal mit warmem Essigäther extrahiert wurde. Nach Abdunsten des Essigäthers und Trocknen des Rückstandes im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure wurde das Produkt mit 10 ccm Wasser behandelt. Nach Wegfiltrieren einer kleinen Menge ungelöste Fumarsäure verbrauchten 2,00 ccm der Lösung beim Titrieren 25,63 ccm 0,1050 n-Baryt, 0,1803 g racem-Apfelsäure entsprechend. Andererseits wurde 1 g aus Essigäther mit Benzol ausgefällte l-Äpfelsäure in ca. 10 ccm Wasser gelöst. 2,00 ccm

dieser Lösung verbrauchten 26,30 ccm derselben Lauge, 0,1850 g l-Äpfelsäure entsprechend. 2,00 ccm jeder Lösung wurden gemischt, $^1/_2$ Mol. Ammoniummolybdat pro Mol. Äpfelsäure zugesetzt und die Lösung mit Wasser zu 20,00 ccm verdünnt. Diese Lösung zeigte[1]) $\alpha_D = + 7°6'$, also $[\alpha]_D = + 389°$. Unter Zugrundelegung der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = + 765°$, welche ich bei kleinen Konzentrationen für mit einem halben Molekül Ammoniummolybdat versetzte l-Äpfelsäure gefunden habe[2]), berechnet sich die Zusammensetzung zu 75,4% l- und 24,6% d-Äpfelsäure, während sich aus den Titrierungen 75,3, resp. 24,7% berechnet, also Zahlen, deren vorzügliche Übereinstimmung zum Teil als zufällig angesehen werden muß. — Schließlich kann die bei jedem Versuch zuletzt erhaltene Äpfelsäure, deren Konzentration durch Titrierung bestimmt wurde, auch kleine Mengen anderer sauren Stoffe, in erster Linie Fumarsäure, enthalten. Wenn auch die Konzentration dieser Säure wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht bedeutend sein kann, so führt doch ihre Anwesenheit zu einem kleinen Fehler, welcher, zusammen mit der oben besprochenen Möglichkeit, daß kleine Racemisierungen stattfinden, verursacht, daß die Drehungsbestimmungen Minimalwerte gegeben haben, die jedoch nicht mit besonders großer Unsicherheit behaftet sein können.

Versuch 1. 3 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 0,975 n-Natron neutralisiert und bei 25° während 24 Tagen aufbewahrt. Nach dieser Zeit enthielt die Lösung (siehe Tab. 4) ca. 10% unzersetzte Brombernsteinsäure, 25% Äpfellactonsäure und 65% Äpfelsäure (+ Fumarsäure). Um die Brombernsteinsäure und die Äpfellactonsäure vollständig zu hydrolysieren, wurde die Lösung dann ein paar Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. 10 ccm 5 n-Chlorwasserstoffsäure wurden dann zugesetzt und die Lösung wie oben bei der Darstellung der racem-Apfelsäure weiter verarbeitet. 2,00 ccm der zum Schluß erhaltenen Apfelsäurelösung verbrauchten 20,50 ccm 0,1050 n-Baryt = 0,1442 g Äpfelsäure entsprechend. 6,00 ccm der Lösung (= 0,4326 g Apfelsäure) wurden mit einem halben Mol. Ammoniummolybdat und Wasser zu 20,00 ccm versetzt, wonach diese Lösung $\alpha_D = + 8°3'$, $[\alpha]_D = + 372°$ zeigte. Das Produkt bestand also aus 74% l-Apfelsäure und 26% d-Äpfelsäure.

---

[1]) Alle Drehungsbestimmungen sind im 1 dm-Rohr bei Zimmertemperatur, 18°—20°, ausgeführt.

[2]) Ber. 45, 3004 (1912).

Versuch 2. 1,7 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 0,1120 n-Natron neutralisiert und während 20 Tagen bei 25° sich selbst überlassen. Da nach dieser Zeit fast alle Brombernsteinsäure und auch der allergrößte Teil der Lactonsäure zersetzt sein mußte (siehe Tab. 2 u. 5), wurde die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Äpfelsäure wie oben isoliert. 2,00 ccm der Apfelsäurelösung verbrauchten 19,10 ccm 0,1285-n-Natron, 0,1644 g Apfelsäure entsprechend. 4,00 ccm (= 0,3288 g Apfelsäure) wurden mit einem halben Mol. Ammoniummolybdat und Wasser zu 20,00 ccm versetzt, wonach die Lösung $\alpha_D = +5°30'$, $[\alpha]_D = +335°$ zeigte. Zusammensetzung der Säure also 72% l-Äpfelsäure und 28% d-Äpfelsäure.

Da gemäß den Tabellen 2 und 5 nach einer gewissen Zeit im Versuch 2 wenigstens 60% (also mehr als die Hälfte) des Ausgangsmaterials als Lactonsäure in der Lösung anwesend waren, zeigen diese Versuche, daß die saure Verseifung der aus dem Natronsalz der l-Brombernsteinsäure entstandenen Äpfellactonsäure hauptsächlich l-Äpfelsäure erzeugt.

Versuch 3. 5 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 55,8 ccm 0,975 n-Natron neutralisiert und dann mit noch 26,0 ccm derselben Lauge versetzt, wonach die Lösung bei 25° aufbewahrt wurde. Nach 9 Stunden war die Lösung nicht mehr alkalisch; sie wurde nun weiter mit 3,00 ccm Lauge versetzt und noch 2 Tage lang bei derselben Temperatur sich selbst überlassen, wonach sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde. Nach Wegfiltrieren der dabei ausgefällten Fumarsäure wurde die Lösung wie oben weiter bearbeitet. 2,00 ccm der zum Schluß erhaltenen Lösung von Äpfelsäure verbrauchten beim Titrieren 14,60 ccm 0,1285 n-Natron, 0,1257 g Säure entsprechend. 4,00 ccm dieser Lösung (= 0,2514 g Apfelsäure) zeigten nach Zusatz von Ammoniummolybdat usw. wie oben $\alpha_D = -5°5'$, $[\alpha]_D = -404°$. Die Zusammensetzung des Produktes war also 76% d- und 24% l-Apfelsäure.

Versuch 4. 3 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 219,0 ccm 0,1285 n-Natron neutralisiert und noch mit 107,0 ccm Lauge versetzt. Nach zwei Tagen bei 25° war die Lösung nicht mehr alkalisch. Sie wurde dann mit noch 3,0 ccm Lauge versetzt, und nach noch zwei Tagen bei derselben Temperatur wurde die entstandene Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert. Von der schließlich erhaltenen Lösung verbrauchten 2,00 ccm 25,10 ccm 0,1285 n-Natron, 0,2161 g Äpfelsäure entsprechend. 4,00 ccm dieser Lösung (= 0,4322 g Apfelsäure) zeigten nach Zusatz von Molybdat usw. wie oben $\alpha_D = -10°0'$, $[\alpha]_D = -463°$. Das Gemisch bestand also aus 80% d- und 20% l-Äpfelsäure.

Hierdurch scheint also erwiesen, daß die aus dem Natriumsalz der l-Brombernsteinsäure sich bildende Äpfellactonsäure bei alkalischer Verseifung hauptsächlich d-Äpfelsäure gibt. Da

aber nicht exakt bewiesen ist, daß nicht auch Äpfelsäure durch direkte Substitution des Broms durch Hydroxyl entstehen kann, sind diese Versuche nicht ganz beweiskräftig. Die folgenden Versuche stellen aber diesen Schluß außer Zweifel.

Versuch 5. 4 g l-Brombernsteinsäure wurden in Wasser gelöst, mit 42,1 ccm 0,975 n-Natron neutralisiert und mit noch so viel Wasser versetzt, daß die Lösung 0,05-molar in bezug auf brombernsteinsaures Natron war, wonach sie während 24 Stunden bei 25° aufbewahrt wurde. Nach dieser Zeit sollte die Lösung gemäß Tab. 2 oder 5 ca. 25% Apfelsäure, 60% Lactonsäure und 15% unzersetzte Brombernsteinsäure enthalten, was dadurch bestätigt wurde, daß sie zur Neutralisation 5,6 ccm der 0,975-normalen Natronlauge brauchte. Noch 15,4 ccm Lauge wurden zugefügt, wonach das Gemisch drei Tage lang sich selbst bei 25° überlassen wurde. Nach dieser Zeit war die Lösung fortwährend alkalisch, aber Umschlag erfolgte nach Zusatz von nur 0,4 ccm 1-n-Chlorwasserstoffsäure, so daß die Zersetzung also praktisch vollständig war. Die Lösung wurde dann in gewöhnlicher Weise verarbeitet. 2,00 ccm der Äpfelsäurelösung verbrauchten 30,83 ccm 0,1050 n-Baryt, 0,2169 g Säure entsprechend. 4,00 ccm (= 0,4338 g Apfelsäure) wurden mit Molybdat und Wasser wie oben versetzt, wonach die Lösung $\alpha_D = -7°30'$, $[\alpha]_D = -346°$ zeigte. Die Zusammensetzung des Gemisches war also 73% d- und 27% l-Äpfelsäure.

Vernachlässigen wir die Fumarsäurebildung, so dürfen wir folgendes erwarten: die zuerst entstandenen 25prozent. Äpfelsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die im Versuch 2 erhaltene Säure, und die aus der beim Alkalischmachen rückständigen Menge (15%) Brombernsteinsäure gebildete Äpfelsäure zeigt dieselbe Aktivität wie die im Versuch 4 entstandene; wenn nun die 60% Lactonsäure dasselbe Produkt gegeben haben, wie bei Hydrolyse in alkalischer Lösung bei ungefähr derselben Konzentration, also auch Versuch 4, so sollte das entstandene Produkt aus 67% d- und 33% l-Äpfelsäure bestanden haben. Die Differenz zwischen diesen und den gefundenen Zahlen dürfte darauf beruhen, daß die Aktivität des Produktes von der Säure- bzw. Alkalikonzentratien des Reaktionsgemisches abhängig ist. Da bei dem Alkalizusatz 60% (also mehr als die Hälfte) des Materiales als Lactonsäure in der Lösung anwesend waren, zeigt dieser Versuch, daß der aus den Versuchen 3 und 4 gezogene Schluß richtig ist.

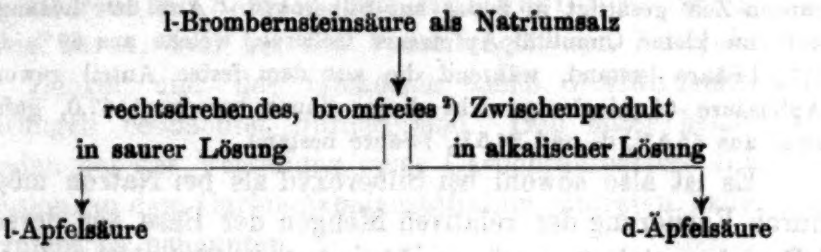
Versuch 6. Dieser Versuch wurde gemacht, weil bei allen Reaktionen, wo Kationkatalyse vorliegt, Calciumionen die Reaktions-

geschwindigkeiten sehr stark vergrößern. Der Versuch war anfangs identisch mit Versuch 5, aber nach den 24 Stunden wurde die Lösung zuerst mit Eis gekühlt, dann mit einem ganz kleinen Überschuß von Natron versetzt (zur Neutralisation wurden wie im Versuch 5 auch hier 5,6 ccm 0,975 n-Lauge verbraucht) und dann unter fortgesetzter Kühlung mit Eis mit so viel geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, daß die Lösung etwas mehr als 1-molar in bezug auf dieses Salz wurde. Nach Auflösen des Salzes wurde die immer noch schwach alkalische Lösung weiter mit 15,4 ccm Natron versetzt und dann wieder bei 25° gehalten. Die Eiskühlung und die Neutralisation vor dem Zusatz des Chlorcalciums geschah, damit nicht die große Chloridmenge eine Rückwärtsbildung von Chlorbernsteinsäure aus der Lactonsäure verursachen würde. Durch Titrierung wurde festgestellt, daß praktisch die ganze Menge Alkali nach drei Tagen verschwunden war. Das Calcium wurde mit wenig mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt, und nach Abnutschen des Calciumsulfates wurde die Lösung wie gewöhnlich behandelt. 2,00 ccm der zum Schluß erhaltenen Apfelsäurelösung verbrauchten 40,68 ccm 0,1050 n-Baryt (= 0,2862 g Säure), und eine aus 4,00 ccm (= 0,5724 g Apfelsäure) wie oben bereitete Lösung zeigte $\alpha_D = -7°23'$, $[\alpha]_D = -258°$, woraus sich die Zusammensetzung des Produktes zu 67% d-Äpfelsäure und 33% l-Apfelsäure berechnet. Eine Lösung derselben Konzentration, aber ohne Ammoniummolybdat, zeigte nur $\alpha_D = +7'$. Auf den numerischen Wert dieser Drehung ist nicht viel Gewicht zu legen, aber die große Steigerung des Drehungsvermögens nach dem Zusatz von Ammoniummolybdat beweist, daß auch hier Apfelsäure entstanden war.

Es wird also hauptsächlich d-Äpfelsäure gebildet, auch wenn die aus dem Natriumsalz der l-Brombernsteinsäure stammende Lactonsäure bei Gegenwart von viel Calciumsalz alkalisch verseift wird. Daß das Produkt geringere Aktivität zeigte, als wenn kein Calciumsalz zugesetzt worden war, kann darauf beruhen, daß eben wegen Gegenwart dieses Salzes die letzten 15% der l-Brombernsteinsäure hauptsächlich Fumarsäure gegeben haben, oder darauf, daß die Racemisierung der Äpfelsäure wegen des umständlicheren Verarbeitens des Reaktionsgemisches und der großen Menge Chlorwasserstoffsäure größer als gewöhnlich wurde. Es ist also jedenfalls nicht notwendig, anzunehmen, daß das Calciumchlorid einen Einfluß auf den Grad der Racemisierung bei der alkalischen Verseifung der Äpfellactonsäure ausübt.

Das einfache experimentelle Ergebnis dieser und der kinetischen Versuche zusammen mit der Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens einer Lösung von l-brombernstein-

saurem Natron[1]) kann durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



Es liegt ja nun nahe, anzunehmen, daß aus einer aktiven Halogenbernsteinsäure stets zuerst dasselbe Zwischenprodukt entsteht, so daß die saure oder alkalische Reaktion der Lösung die Aktivität der gebildeten Äpfelsäure bestimmt. Diese Annahme steht auch in Übereinstimmung mit den meisten der Waldenschen Versuche[3]), wobei ich besonders hervorheben möchte, daß gemäß Walden die l-Brombernsteinsäure in eigener wäßriger Lösung l-Äpfelsäure gibt, aber — möglicherweise nur scheinbare — Widersprüche gegen diese Annahme sind auch in der zitierten Abhandlung zu finden. Weitere Versuche unter wohldefinierteren Bedingungen sind daher notwendig, ehe bestimmt gesagt werden kann, ob diese Annahme wahr oder falsch ist. Von meinen diesbezüglichen Versuchen werde ich schon jetzt ein paar Umsetzungen mit Silberoxyd kurz beschreiben, weil sie zeigen, daß bei der l-Brombernsteinsäure kein prinzipieller Unterschied mit Bezug auf die Aktivität der entstehenden Äpfelsäure zwischen dieser Base und Natron besteht.

4 g l-Brombernsteinsäure wurden in ca. 300 g Wasser gelöst und mit der eben zur Bildung von neutralem brombernsteinsauren Silberoxyd nötigen Menge Silberoxyd versetzt. In dem Maße, als Äpfelsäure gebildet wird, nimmt also die Lösung schwach saure Reaktion an. Das Gemisch blieb unter häufigem Umschütteln während 30 Tagen bei ca. 20° sich selbst überlassen, nach welcher Zeit alle Brombernsteinsäure zersetzt war. Aus der Lösung wurde ein Gemisch aus 64% l- und 36% d-Äpfelsäure isoliert, und dieselbe Zusammensetzung hatte die aus dem ungelösten Anteil gewonnene Apfelsäure. In einem anderen Versuch wurden dieselben Mengen l-Brombernsteinsäure und Wasser, aber

[1]) Ber. 45, 1713 (1912).

[2]) Oder wenigstens das Brom in durch Silbersalze momentan fällbarer Form enthaltendes.

[3]) Ber. 32, 1833 (1899).

60% mehr Silberoxyd genommen, und das Gemisch wurde während 39 Tagen bei ca. 20° turbiniert. (Die Lösung war also während der ganzen Zeit gesättigt in bezug auf Silberoxyd.) Aus der Lösung ließ sich eine kleine Quantität Äpfelsäure isolieren, welche aus 69% d- und 31% l-Säure bestand, während die aus dem festen Anteil gewonnene Äpfelsäure (Aquivalentgewicht dieser Säure berechnet 67,0, gefunden 68,0) aus 65,5% d- und 34,5% l-Säure bestand.

Es ist also sowohl bei Silberoxyd als bei Natron möglich, durch Variierung der relativen Mengen der Base aus derselben l-Brombernsteinsäure eine rechts- oder eine linksdrehende Äpfelsäure darzustellen.

Wenn man nun mit mir das Zwischenprodukt als Äpfellactonsäure (oder mit Senter als eine aus zwei Molekülen Brombernsteinsäure gebildete Estersäure) ansehen will, so lassen sich aus dem obigen Schema ohne weiteres viele wichtige Schlüsse ziehen, und es wäre sogar[1]) möglich zu bestimmen, bei welcher Reaktion sich der Konfigurationswechsel abspielt, aber da die eine Prämisse, nämlich die Natur dieses Zwischenproduktes, immerhin hypothetisch ist, werde ich jetzt keine weiteren Betrachtungen anstellen. Indessen sehe ich mich jetzt veranlaßt, meine Versuche über die Verseifung der l-Acetyläpfelsäure[2]) wieder aufzunehmen und unter abgeänderten Versuchsbedingungen fortzusetzen.

Dank freundlicher Übersendung eines Sonderabdruckes bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, daß Al. McKenzie und H. Humphries[3]) im Zusammenhang mit ihrer asymmetrischen Synthese der l-Mandelsäure auch l-Acetylmandelsäure in eigener, in alkalischer und in mit Silberoxyd versetzten Lösungen verseift haben, wobei sie dieselben Resultate erhielten wie ich später mit der l-Acetyläpfelsäure. Auch wenn ich Kenntnis von diesen Versuchen gehabt hätte, würde ich jedoch meine Versuche mit der l-Acetyläpfelsäure angestellt haben, weil ja oft ganz kleine Unterschiede in der Zusammensetzung eines Stoffes für das Fehlen oder das Eintreten eines Konfigurationswechsels bei einer Reaktion bestimmend sein können. Hiermit habe ich auch eine Antwort an Herrn E. Fischer gegeben,

[1]) Dank den Untersuchungen von P. Walden und O. Lutz, Ber. 30, 2796 (1897) und von O. Lutz, Ber. 35, 2460 (1902).

[2]) Ber. 45, 2997 (1912).

[3]) Journ. chem. Soc. 95, 1105 (1909).

welcher meint[1]), daß meine Versuche mit der l-Acetyläpfelsäure — und somit wohl auch die oben erwähnten Versuche der Herren Mc Kenzie und Humphries — völlig überflüssig wären, weil bei den Verseifungen von Acetylderivaten der Zucker und der Glukoside keine Waldenschen Umkehrungen beobachtet worden sind. Daß unter keinen Umständen bei der Verseifung eines Carbonsäureesters eine Substitution an dem Carbinolkohlenstoffatom eintreten kann, wage ich nicht zu behaupten.

Lund, Universität, Januar 1913.

Synthese des Methans durch Katalyse;

von

Wl. Ipatiew.

[Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

Die direkte Verbindung von Wasserstoff und Kohlenstoff zu Methan geschieht nach den Angaben von Bone und Jerdan[2]) bei 1200°, wobei gleichzeitig Acetylen entsteht; unter diesen Bedingungen bildet sich gegen 1% Methan. Dieses Resultat ist später durch Bone und Coward[3]) bestätigt worden; letzteren ist es gelungen, bis 75% Methan aus reiner Kohle zu erhalten. Mayer und Altmayer[4]) haben auf Grund thermodynamischer Berechnungen und ihrer quantitativen Versuche gezeigt, daß ein so großer Gehalt an Methan bei so hoher Temperatur nicht möglich sei; bei 800° können im Gemisch nach ihren Berechnungen 95,5% Wasserstoff und nur 4,41% Methan enthalten sein; bei niedrigeren Temperaturen soll der Gehalt an Methan viel größer sein, so z. B. bei 500° an Wasserstoff 37,47% und an Methan 62,53%.

Die genannte Synthese des Methans geht sehr langsam

[1]) Ann. chem. 394, 360 (1912).
[2]) Chem. News 74, 268.
[3]) Chem. Soc. 93, 1975 (1908).
[4]) Ber. 40, 2134 (1907).

von statten, da sie in Abwesenheit des Katalysators geschieht. Um bei der Synthese und Zersetzung des Methans ein Gleichgewicht zu erhalten, haben Mayer und Altmayer eine Reihe quantitativer Versuche in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, nämlich mit reduziertem Nickel und Kobalt. Mit Hilfe dieser Katalysatoren gelang es Mayer und Altmayer, die Synthese des Methans mit größerem Prozentgehalte dieses Gases im Gemische bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu verwirklichen.

Wenn ich auch auf die Kritik dieser Resultate und der Bedingungen, unter denen sie durch die erwähnten Gelehrten erhalten worden sind, nicht näher eingehe, da dieselben nicht genügend genau beschrieben worden sind, so halte ich es doch für nützlich, meine Versuche betreffs der Synthese des Methans unter Mitwirkung verschiedener Katalysatoren anzuführen.

Meine Versuche über die Synthese und Zersetzung des Methans wurden hauptsächlich bei hohem Druck und bei Temperaturen von nicht über 520° durchgeführt. Einige dieser Versuche wurden auch bei gewöhnlichem Druck bei 460° bis 650° angestellt. Außerdem erwies es sich zur Aufklärung des katalytischen Prozesses der Methansynthese als notwendig, einige Versuche der katalytischen Reduktion des Kohlendioxyds in Gegenwart verschiedener Katalysatoren anzustellen.

Mayer und Altmayer nehmen an, daß die Synthese des Methans in Gegenwart von reduziertem Nickel durch Bildung von Wasserstoffverbindungen dieses Metalls erleichtert wird. Ich erkläre die Katalyse durch Mitwirkung der Metalloxyde, welche eine Oxydations- und Reduktionskatalyse hervorrufen können. In diesem Falle ist das Schema des katalytischen Prozesses folgendes:

Aktor H — NiO Katalysator.
Aktor H — C Acceptor.

Das Metalloxyd oxydiert die Kohle (Acceptor) zu Kohlendioxyd, welches weiter zu Methan reduziert wird:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O;$$

das Metall zersetzt das Wasser, oxydiert sich selbst dabei,

---

[1]) Wl. Ipatiew: Die Rolle der Oxyde in den Katalyseerscheinungen.

scheidet Wasserstoff aus usw., so daß eine geringe Menge Metalloxyd bedeutende Mengen Methan synthetisieren kann.

Durch diese Erklärung der Synthese des Methans unter Mitwirkung der Katalysatoren ändern wir den Begriff der Synthese, als einer unmittelbaren Vereinigung der Elemente zum Molekül eines komplizierten Körpers. Aber in diesem Falle können wir mit demselben Rechte auch solche Fragen aufstellen: findet eine unmittelbare Vereinigung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zu Methan bei 1200°, wie das bei den Versuchen von Bone und Jerdan der Fall ist, auch wirklich statt? nimmt nicht an dieser Synthese das Wasser Anteil und geht der Synthese des Methans nicht die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes vorher? Zur Entstehung dieser Reaktion bedarf es nur geringer Mengen Wassers, wie dies bei Entstehung der Zusammenwirkung zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen und bei Entstehung der Explosion der Fall ist. Was die Reduktion des Kohlendioxyds durch Wasserstoff, die bei hohem Druck von statten geht, anbelangt, so stellt dieselbe, wie dies meine Versuche zeigen, einen umkehrbaren Prozeß dar, weil das Methan iu Gegenwart von reduzierten Metallen und Wasser sich unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzt.

Zur Synthese des Methans dienten gegen 99% Kohlenstoff enthaltende Kohle aus Zucker und aus Zink und Schwefelsäure erhaltener und auf gewöhnliche Weise gereinigter Wasserstoff. Zu den Versuchen bei gewöhnlichem Druck wurde der Wasserstoff durch Leiten durch Kalilauge, Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Schwefelsäure, Palladium- und Kupferchlorür gereinigt.

Die Synthese und Zersetzung des Methans bei gewöhnlichem Druck wurde auf zweierlei Art ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde trockener Wasserstoff durch ein langes Glasrohr, in dem sich ein Gemenge von Kohle (aus Zucker) und Nickeloxyd oder reduziertes Nickel befanden, geleitet. Das Rohr wurde dabei auf 600°—625° erhitzt und der Versuch dauerte gegen 3 Stunden lang. Die Analyse des erhaltenen Gases ergab keine Anwesenheit von Methan. In der anderen Versuchsreihe wurde ein Gemenge von 1 g reduzierten Nickels, 1 g Tonerde und 1 g Kohle aus Zucker in

ein kleines Rohr gebracht, in welches kleine Glasröhrchen eingeschliffen waren. Das so zusammengestellte Rohr wurde in einen Gasofen gesetzt, wobei das Pyrometer das Rohr mit der Kohle und dem Katalysator berührte. Nachdem der trockene, gereinigte Wasserstoff alle Luft verdrängt hatte, was durch Analyse festgestellt war, wurde der Ofen bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt und in bestimmten Zeiträumen das Gas zur Analyse gesammelt. Trotzdem die Temperatur bis 600° erhöht wurde, fand man in keinem der Versuche unter den beschriebenen Bedingungen Methan.

Schon bei 500°—600° ist beim Durchleiten des Methans über reduziertes Nickel in der erwähnten Glasröhre seine Zersetzung zu bemerken, wobei sich auf dem Nickel Kohle absetzt und im Gase, das aus dem Rohr entweicht, gegen 3% Wasserstoff enthalten sind. Die Menge der am Nickel abgesetzten Kohle wurde durch die organische Analyse bestimmt:

0,6228 g gaben 0,050 g CO_2 und 0,0007 g H_2O.

Ber. C 0,02 %.

Bei hohen Drucken findet die Synthese des Methans aus Kohle und Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel bei 510°—520° statt.

Da zur Erklärung der Methansynthese das oben erwähnte Schema angenommen wurde, so war es notwendig zu zeigen, daß wir bei den im Apparate und im Katalysator möglicherweise enthaltenen Mengen Sauerstoff eine weit bedeutendere Menge Methan erhalten, als in stöchiometrischen Verhältnissen aus der durch den im Apparate befindlichen Sauerstoff entstandenen Kohlensäure. Im entgegengesetzten Falle wäre das nicht eine katalytische Methansynthese, sondern eine Oxydation der Kohle zu Kohlendioxyd und dessen Reduktion durch den Katalysator zu Methan. Die Richtigkeit dieser Erwägungen ist von mir durch eine ganze Reihe von Versuchen über Methansynthese in Gegenwart verschiedener Metalloxyde bestätigt. Einige dieser Versuche sind in der Tabelle I angeführt.

Tabelle 1.

Substanz	Katalysator	Menge des Katalys.	P Anfangsdruck in Atm.	$T°$ in Graden	T in Stunden	Gehalt an CH_4
Kohle + Wasserstoff	Nickeloxyd	3 g	116	520	15	4,9%
„ „	„	3 g	110	510	26	6,5%
„ „	CuO	3 g	100	510	15	3,4%
„ „	SnO	3 g	102	515	12	6,2%
„ „	Fe_2O_3	3 g	100	520	17	5,0%
„ „	Fe_2O_3	3 g	100	515	16	5,2%
„ „	Nickeloxyd	1 g	110	525	20	1,5%

In den Apparat wurde ein Gemenge von 3 g Kohle aus Zucker und 3 g Metalloxyd gebracht und Wasserstoff eingepreßt; die Temperatur wurde bei 510°—520° gehalten, wobei zu bemerken ist, daß bei dieser Temperatur ein bedeutendes Durchdringen des Wasserstoffs durch die eisernen Wände des Apparates stattfindet, so daß der Druck im Apparate während der Reaktion stark sinkt. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß in Gegenwart verschiedener Metalloxyde bei 510° bis 520° die Bildung von Methan stattfindet (unter 500° entsteht kein Methan); wenn weniger Metalloxyd genommen wird (Versuch 7), so ist die Menge des entstandenen Methans auch eine geringere. Diese Versuche aber deuten noch nicht auf katalytische Methanbildung; denn die Menge desselben kommt derjenigen Menge Methans, welche sich durch Reduktion der bei der Oxydation der Kohle unter Mitwirkung des Sauerstoffs des Katalysators entstandenen Kohlenstoffoxyde gebildet haben könnte, gleich.

Um sich zu überzeugen, daß wirklich eine katalytische Methansynthese stattfindet, wurde eine ganze Reihe Versuche mit reduziertem Nickel angestellt. Das reduzierte Nickel enthielt 98,41% Nickel und war nicht mehr fähig, weiter reduziert zu werden, und darum kann man annehmen, daß die in demselben enthaltenen Oxyde, obgleich sie an den katalytischen Erscheinungen teilnehmen, auch nach der Reaktion in ihm bleiben werden. Um die Menge des im Apparate befindlichen Sauerstoffs nach Möglichkeit zu vermindern, wurde vor dem Einpressen des Wasserstoffs alle Luft aus dem Apparate aus-

gepumpt. Der eingeführte Wasserstoff wurde vor dem Erwärmen des Apparates stets analysiert.

Der Katalysator wurde in einer Menge von 1 g mit 1 g undurchglühter Tonerde und 1 g Kohle aus Zucker vermengt. Alle Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2.

Substanz	Katalysator	P Anf.-Atm.	P End-Atm.	$T°$	T Stunden	Analyse d. Wasserstoffs		Analyse des Gases nach dem Versuch		
						O	H	O	H	CH_4
						%	%	%	%	%
Kohle + Wasserstoff	Ni reduz. Al_2O_3	100	72	468—485	20	0,2	98,8	0,3	98,2	—
„	Ni Al_2O_3	99	65	466—506	19	0,4	98,2	0,3	98,0	—
„	Ni Al_2O_3	82	35	500—509	19	0,4	98,4	0,4	98,0	1,0
„	Ni Al_2O_3	88	60	500—510	17	0,4	98,4	0,4	98	1,2
„	Ni Al_2O_3	100	54	505—513	21,5	0,4	98,2	0,2	97,8	2,0
„	Ni reduz.	100	56	496—510	18	0,4	98,2	0,5	97,6	1,2
„	Ni reduz. $5\,H_2O$	100	66	496—513	19,5	—	—	0,4	98	1,2

Diese Versuche zeigen, daß bei 500° keine Methansynthese stattfindet; bei Temperaturen über 500° vollzieht sich ohne Zweifel eine katalytische Synthese des Methans, und je höher die Temperatur, desto größer die Ausbeute des Methans, wobei sich die Reaktionsgrenze bei 500°—510° um 1% beläuft. Bei höheren Temperaturen zu arbeiten ist unmöglich, da der Wasserstoff sehr stark durch die Wände zu diffundieren anfängt und das Rohr des Apparates verdirbt.

Um zu zeigen, daß das Methan in Gegenwart von reduzierten Metallen und Wasser sich unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzen kann, wurde eine Reihe Versuche angestellt, die in der Tabelle 3 (s. S. 485) angeführt sind.

Zu den Versuchen wurde das Methan aus essigsaurem Natrium erhalten und vor dem Erwärmen im Apparate analysiert.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen, findet in Gegenwart von reduziertem Nickel die Zersetzung des Methans statt, was deutlich aus dem Zuwachs des Wasserstoffgehaltes zu sehen ist. In Gegenwart von Zinkstaub ist bei diesen Temperaturen keine Zersetzung des Methans festgestellt worden.

Tabelle 3.

Substanz	Katalysator	P Anf.-Atm.	P End-Atm.	$T°$	T Stunden	Analyse des Gases vor dem Versuch			Analyse des Gases nach dem Versuch		
						CH_4	O	H	CO_2	O	H
Methan	Ni + 0,5 H_2O	30	30	485—520	20	0,4	1,2	1,2	3,0	0,4	5,2
„	„	39	39	476—510	21	0,8	1,6	0,8	2,5	0,4	3,4
„	„	24	24	465—510	19	—	2,6	5,6	—	—	8,4
„	„	29	30	495—522	18	0,4	1,2	1,6	1,2	1,2	3,2
„	Ni_2O_3	22	32	506—518	16	0,4	0,8	2,4	6,0	0,4	2,4
„	Zn (Staub)	27	26	492—502	22	0,5	2,0	2,5	0,4	0,8	2,0

Um die Umkehrbarkeit der Reaktion: Reduktion der Kohlensäure zu Methan zu untersuchen, wurde eine Reihe Versuche wie bei gewöhnlichem Drucke, so auch bei hohen Drucken angestellt.

Bei gewöhnlichem Drucke wurde ein gewisses Gemisch Kohlensäure und Wasserstoff bei 450° durch eine große Schicht reduzierten Nickels geleitet. Die Versuche ergaben, daß nur bei großem Überschusse von Kohlensäure im Gemische beinahe aller Wasserstoff (gegen 1—1½%) bleiben übrig) in die Reduktionsreaktion eintritt.

Wenn man die nach der Reaktion nötige Menge Wasserstoff nimmt, so bleibt in dem nach dem Versuche erhaltenen Gase eine bedeutende Menge Wasserstoff (15—25%), die an der Reduktion der Kohlensäure nicht teilgenommen hat, übrig.

Bei der Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff unter Druck wurde in den Apparat für hohen Druck Kohlensäure und Wasserstoff eingepreßt. Die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde durch Analysen bestimmt.[1]) Die Resultate sind in Tabelle 4 (s. S. 486) angeführt.

Aus den erhaltenen Daten kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei sehr großem Überschusse von Wasserstoff im Verhältnis zur Kohlensäure findet keine vollständige Reduktion der Kohlensäure statt (Versuche 4, 5, 6, 7).

[1]) Die fehlenden Prozente in den Gasanalysen sind Stickstoff.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Substanz	Katalysator	P Anf.-Atm.	P End-Atm.	$T°$	T Stunden	Analyse des Gases vor dem Versuch %			Analyse des Gases nach dem Versuche %			
							CO_2	O	H	CO_2	O	H	CH_4
1	CO_2 30 Atm., H_2 12 Atm.	Nioxyd	42	20	410	30	80,2	—	19,6	77,4	—	1,2	22,0
2	CO_2 20 Atm., H_2 22 Atm.	„	42	19	410	30	40	—	59	58,1	—	5,6	35,6
3	CO_2 16 Atm., H_2 27 Atm.	„	42	20	410	30	19	—	81	20,1	—	13,2	66,5
4	CO_2 11 Atm., 2 Liter	Ni reduziert	100	18	394	21	4	3,2	82,0	4,0	3,0	6,2	75,1
5	CO_2 9 Atm., 2 Liter	„	119	—	390	20	1,3	2,4	86	0,4	0,8	61,6	34,2
6	CO_2 11 Atm., 2,5 Liter	„	103	38	385	21	5,6	2,4	82	0,8	0,8	50,2	44,8
7	CO_2 11 Atm., 2,5 Liter	„	110	30	404	20	5,2	2,4	82,4	0,6	1,2	25,8	68,1
8	CO_2 13 Atm., 3 Liter	„	85	24	410	20	6,4	2,8	81,8	8,4	0,8	8,2	74,2
9	CO_2 13,5 Atm., $2^3/_4$ Liter	„	90	21	402	20	12	2,8	68	3,6	0,8	12,8	80,2
10	CO_2 14 Atm., 4 Liter	„	100	21	410—420	22	10	0,8	85	7,0	1,0	9,0	78,3
11	CO_2 15 Atm., 4,5 Liter	„	100	21	420	22	13,2	2,0	83	7,0	0,4	7,0	84,5
12	CO_2 14 Atm., 3 Liter	Nioxyd	80	19	420	18	20,7	1,0	74,3	13,2	1,6	11,6	65,4
13	CO_2 17 Atm., 4 Liter	CuO	100	61	470	20	14,2	2,5	74	15,0	0,9	17	62,2
14	CO_2 19 Atm., 4,5 Liter	CuO	100	68	460	27	14,9	2,8	72,2	18,0	1,2	12	63,8

2. Bei sehr großem Überschusse von Kohlensäure bleibt stets freier Wasserstoff übrig (Versuche 1, 2, 3 und 12), und desto weniger, je größer die anfängliche Konzentration der Kohlensäure war.

3. Wie durch Nickeloxyd, so wird auch durch reduziertes Nickel die Reduktion der Kohlensäure ganz gleich katalysiert. Kupferoxyd ist in diesem Falle auch ein Katalysator, wirkt aber viel schwächer als Nickel.

4. Bei Konzentrationen des Wasserstoffs und der Kohlensäure, die den theoretischen nahe kommen, nähert sich die Reduktionsreaktion einem gewissen Grenzwert (Versuche 3, 10, 11, 12).

Die obigen Versuche betrachte ich als einen anfänglichen Versuch, solche Prozesse unter hohem Drucke zu ergründen; die ungenügende Vollständigkeit derselben erklärt sich durch die große Schwierigkeit, solche Reaktionen bei hohen Temperaturen und hohem Druck während geraumer Zeit auszuführen.

Für die mir bei dieser Arbeit erwiesene Hilfe spreche ich Herrn A. W. Benediktow meinen aufrichtigen Dank aus.

Über die partielle Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege. III;

von

K. Brand und **Th. Eisenmenger.**

Vor längerer Zeit hat Brand[1]) gezeigt, daß die partielle Reduktion des m-Dinitrobenzols zum m-Dinitroazoxybenzol, m-Nitroanilin und zum m-Nitrophenylhydroxylamin auch auf elektrochemischem Wege gelingt, wenn man bestimmte Versuchsbedingungen einhält. Gemeinsam mit Zöller[2]) teilte er dann mit, daß sich 2,4-Dinitro- und 2,6-Dinitrotoluol bei der

---

[1]) Ber. 38, 4006 (1905). [2]) Ber. 40, 3324 (1907).

kathodischen Reduktion dem m-Dinitrobenozol analog verhalten.

Die partielle elektrochemische Reduktion von Polynitroverbindungen zu Nitroaminen in Gegenwart von Vanadinverbindungen studierten später Hofer und Jakob.[1]) Ihre Versuche ergaben, soweit sie sich mit den schon von Brand, bzw. Brand und Zöller bearbeiteten Dinitrokörpern befaßten, im wesentlichen die von Brand und Brand und Zöller mitgeteilten Resultate. Soviel aus den Versuchen von Hofer und Jakob zu ersehen ist, bietet bei der elektrochemischen Reduktion von Polynitroverbindungen zu Nitroaminen die Verwendung von Vanadinverbindungen als Wasserstoffüberträger keinen Vorteil vor der von Kupferchlorid bzw. Kupferchlorür.

Die folgende Untersuchung wurde ausgeführt, um weiteres Material zur Kenntnis des kathodischen Verhaltens aromatischer Polynitroverbindungen herbeizuschaffen. Wenn nichts Besonderes angegeben ist, so wurden bei den unten angeführten Versuchen die in den früheren Mitteilungen von Brand bzw. von Brand und Zöller beschriebenen Versuchsanordnungen angewandt. Vorweg sei bemerkt, daß bisher alle Versuche zur partiellen Reduktion von 2,4,6-Trinitroxylol, 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in den für elektrochemische Reduktion geeigneten Lösungsmitteln ergebnislos verliefen. Beim Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeiten wurde die Hauptmenge der angewandten Polynitroverbindungen deshalb unverändert zurückgewonnen. War wirklich einmal Reduktion eingetreten, so resultierten meist dunkelgefärbte Produkte von salbenartiger Beschaffenheit, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Während m-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol bei der kathodischen Reduktion an Quecksilber in alkalischer Lösung in die entsprechenden Dinitroazoxyverbindungen[2]) verwandelt werden, liefert 2,4,6-Trinitrotoluol unter

---

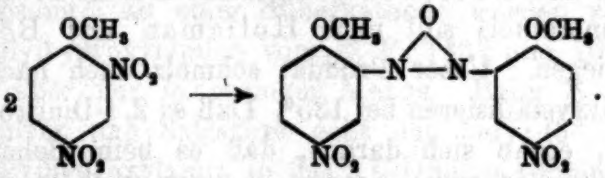
[1]) Ber. 41, 3187 (1908). Siehe auch Brand, Die elektrochemische Reduktion org. Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge von F. B. Ahrens u. W. Herz. Verl. von Ferd. Enke, Stuttgart, 1908.

[2]) S. oben.

den gleichen Bedingungen lediglich schwarzbraune Produkte, die jedem Reinigungsversuch widerstanden. Die negativen Ergebnisse bei der Reduktion des 2,4,6-Trinitrotoluols sind darauf zurückzuführen, daß dieses unter dem Einflusse des an der Kathode entstehenden Alkalis selbst in Gegenwart von Essigester weitgehende Zersetzung erleidet. Dementsprechend entweichen aus dem Kathodenraum während der Elektrolyse braune Dämpfe. Als wir mit unserer Untersuchung beschäftigt waren, teilten Hantzsch und Picton[1]) mit, daß 2,4,6-Trinitrotoluol in alkalischer Lösung unter Bildung komplizierter Zersetzungsprodukte sehr rasch zerstört wird. Auch bei der Reduktion des 2,4,6-Trinitrotoluols in schwach ammoniakalischer Lösung wurde kein besseres Ergebnis erzielt.

Die Reduktion von 2,4-Dinitrochlorbenzol zum Dinitrodichlorazoxybenzol verlief in alkalischer Lösung gleichfalls ergebnislos. Neben unverändertem Ausgangsmaterial wurden 2,4-Dinitrophenol, 4-Nitro-2-aminochlorbenzol und 2-Nitro-4-aminochlorbenzol erhalten.

Dagegen gelang die Reduktion des 2,4-Dinitroanisols zum 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxyanisol unter den früher mitgeteilten Bedingungen mit einer Stoffausbeute von etwa 80%:

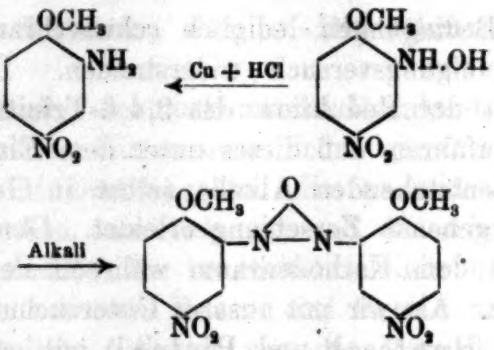


Die Konstitution des erhaltenen Dinitroazoxyanisols wurde in folgender Weise ermittelt: 2,4-Dinitroanisol liefert in fast neutraler Lösung (s. u.) ein Nitroanisylhydroxylamin, das bei der Reduktion mit Kupferpulver und Salzsäure in das bei 118° schmelzende 4-Nitro-2-aminoanisol[2]) verwandelt wird, sich also als 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol erwies. Die alkoholische Lösung des 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisols gibt nun mit Alkali das 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxyanisol, welches mit dem bei der Reduktion von 2,4-Dinitroanisol erhaltenen identisch ist.

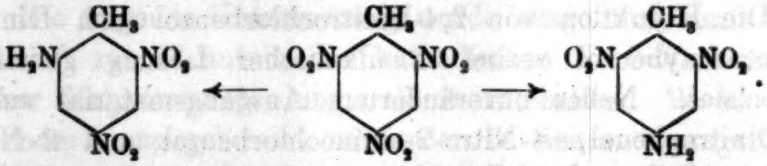
---

[1]) Ber. 42, 2125 ff. (1909).

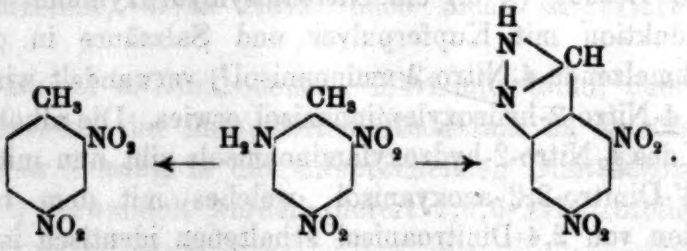
[2]) Meldola, Woolcott und Wray, Journ. Chem. Soc. 69, 1330; D.R.P. 98637; Ch. Centr. 98, II, S. 950; Freyss, Ch. Centr. 01, I, S. 738; H. Vermeulen, Rec. trav. chim. 25, 12; Ch. Centr. 06, I, S. 833.



Reduziert man 2,4,6-Trinitrotoluol in stark salzsaurer Lösung, unter Zusatz von Kupferchlorid an einer Kupferkathode, so erhält man in recht guter Ausbeute eine Mischung von 2,4-Dinitro-6-aminotoluol und 2,6-Dinitro-4-aminotoluol:



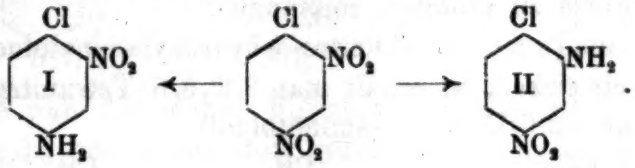
Während der Reduktion wird aber die Kupferkathode in weitgehendem Maße angegriffen. Das 2,6-Dinitro-4-aminotoluol erhielten wir in gelben Nadeln vom F. P. 171°, wie ihn Holleman und Böeseken[1]) angeben. Der F. P. des 2,4-Dinitro-6-aminotoluols soll nach Holleman und Böeseken[1]) bei 155° liegen. Unser Produkt schmolz auch nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 135°. Daß es 2,4-Dinitro-6-aminotoluol war, ergab sich daraus, daß es beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure zum Teil in das bei 203° schmelzende 2,4-Dinitroindazol, zum Teil aber in das bei 70° schmelzende 2,4-Dinitrotoluol überging:



2,4-Dinitrochlorbenzol liefert, unter den nämlichen Bedingungen reduziert wie Trinitrotoluol, in guter Ausbeute eine

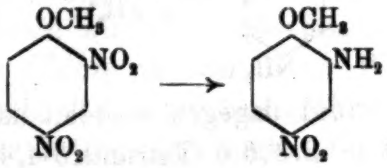
[1]) Rec. trav. chim. 16, 425; s. a. Tiemann, Ber. 3, 218 (1870); Beilstein, Ber. 13, 243 (1880).

Mischung von 2-Nitro-4-aminochlorbenzol (I) und 4-Nitro-2-aminochlorbenzol (II):



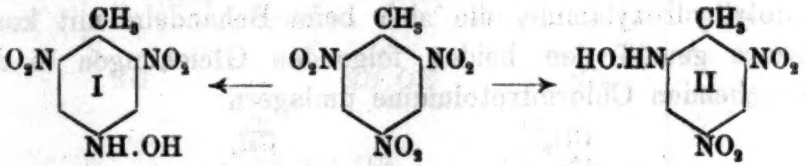
Letzteres entsteht in größerer Menge als ersteres. Die Trennung der Isomeren gelingt über die Acetylverbindungen.

Bei der Reduktion von 2,4-Dinitroanisol konnte in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid an einer Kupferkathode nur 4-Nitro-2-aminoanisol erhalten werden:



Auch bei der Reduktion der zuletzt genannten beiden Polynitroverbindungen wurde die Kupferkathode in beträchtlichem Umfange angegriffen.

Bei der Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol in fast neutraler Lösung[1]) an einer Silberkathode wurden zwei isomere Dinitrotolylhydroxylamine vom F. P. 143° und 109° erhalten, letzteres aber nur in geringer Menge. Beim Behandeln mit Kupferpulver und Salzsäure geht das bei 143° schmelzende Dinitrotolylhydroxylamin in das 2,6-Dinitro-4-aminotoluol vom F. P. 171° über, das beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol 2,6-Dinitrotoluol liefert. Es ist also identisch mit dem 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol (I) von Cohen und Dakin.[2]) Sein bei 109° schmelzendes Isomeres kann nur das 2,4-Dinitro-6-hydroxylaminotoluol (II) sein:

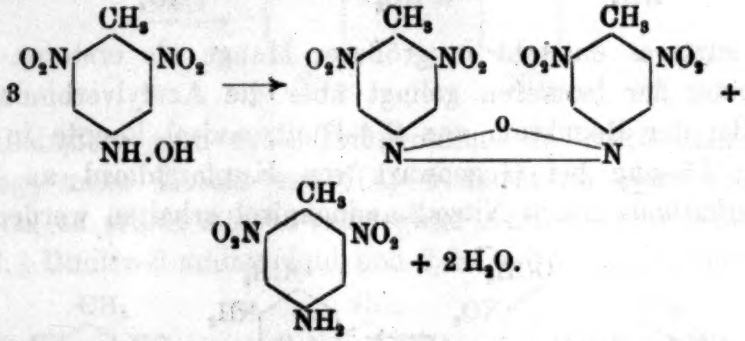


[1]) Brand, Ber. 38, 4006 (1905).

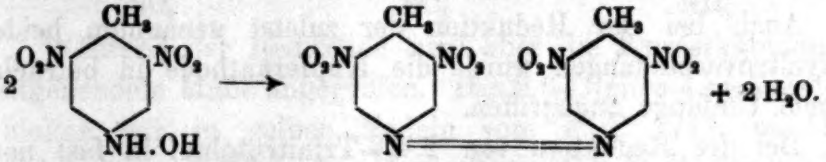
[2]) Proceedgs. Chem. Soc. 17, 214; Ch. Centr. 02, I, S. 115; s. a. Cohen u. Mc Candlish, Journ. Chem. Soc. 87, 1257; Ch. Centr. 05, II, S. 1330.

Beide Isomere reduzieren Silbernitrat, Eisenchlorid und Jodlösung; aber alle Versuche, das 2,6-Dinitro-4-nitrosotoluol in reiner Form zu erhalten, mißlangen.

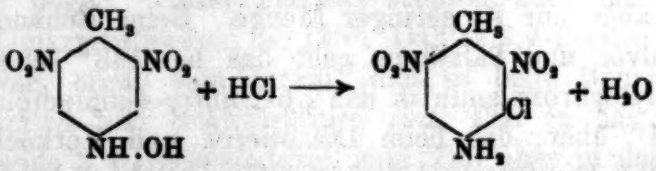
Läßt man auf 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol konz. Salzsäure einwirken, so erhält man 2,2′,6,6′-Tetranitro-4,4′-azoxytoluol und 2,6-Dinitro-4-aminotoluol:



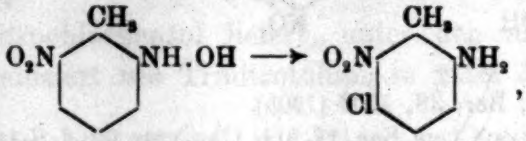
Phosphorpentachlorid dagegen wandelt das 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol in 2,2′,6,6′-Tetranitro-4,4′-azotoluol um:



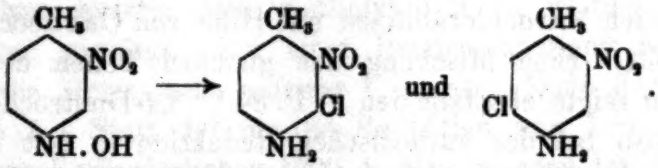
Nebenher entsteht etwas 2,6-Dinitro-4-aminotoluol. Das erwartete 3-Chlor-2,6-dinitro-4-aminotoluol:



konnte nicht erhalten werden. Die geringe Neigung des 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluols zur Bildung von Chlordinitrotoluidinen steht in einem gewissen Gegensatz zum Verhalten der beiden von Brand und Zöller[1]) untersuchten Nitrotolylhydroxylamine, die sich beim Behandeln mit konz. Salzsäure gemäß den beiden folgenden Gleichungen in die entsprechenden Chlornitrotoluidine umlagern:

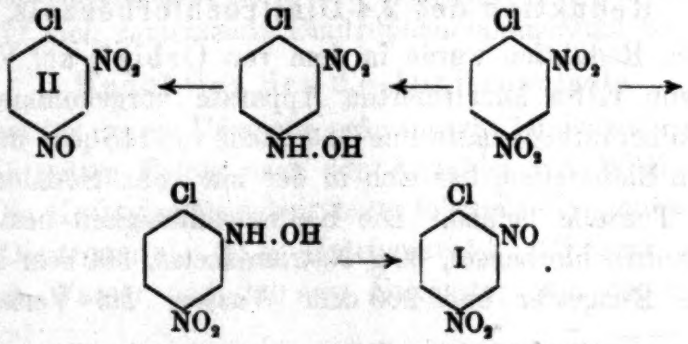


[1]) Siehe oben.



Wie nun die obigen Formeln zeigen, wird bei der Umlagerung der beiden Nitrotolylhydroxylamine in die entsprechenden Chlornitrotoluidine der Eintritt des Chlors in den Kern nur durch eine sich in o- oder aber in p-Stellung zum neuen Platze des Chlors befindliche Nitrogruppe erschwert. Im 2,6-Dinitro-4-hydroxyaminotoluol dagegen befinden sich in o- und p-Stellung zu den beiden für die Substitution durch Chlor in Frage kommenden, gleichwertigen Wasserstoffatomen je eine Nitrogruppe. Beide wirken im gleichen Sinne, sie setzen der Wanderung des Chlors in den Kern Widerstand entgegen. Es ist verständlich, daß dieser hier größer sein wird, als wenn er nur von einer Nitrogruppe geleistet wird, wie es bei den Nitrotolylhydroxylaminen der Fall ist. Wie die Versuche zeigen, ist denn auch im 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol die „hemmende" Wirkung der beiden Nitrogruppen so groß, daß die Bildung von Chlordinitrotoluidinen gar nicht eintritt.

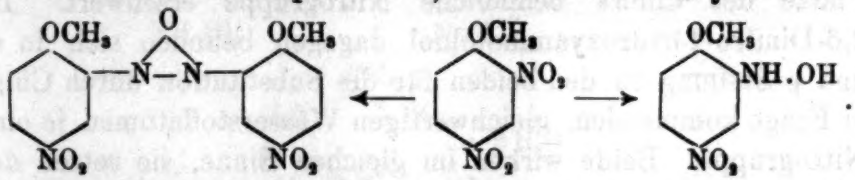
2,4-Dinitrochlorbenzol liefert bei der kathodischen Reduktion in fast neutraler Lösung ein schwarzes Öl von starkem Reduktionsvermögen, das nicht krystallin erhalten werden konnte. Beim Behandeln mit Ferrichlorid ging das Öl in eine bei 84° schmelzende Verbindung über, deren Analyse Zahlen ergab, welche auf ein Nitronitrosochlorbenzol hinwiesen. Bei der näheren Untersuchung erwies sich denn auch der bei 84° schmelzende Körper als ein Gemisch von 4-Nitro-2-nitrosochlorbenzol (I) und 2-Nitro-4-nitrosochlorbenzol (II):



Die beiden Nitronitrosochlorbenzole wurden aus den ent-

sprechenden Nitrochloranilinen mit Hilfe von Caroscher Säure dargestellt. Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden Isomeren zeigte ebenfalls den F. P. 84°. 2,4-Dinitrochlorbenzol liefert also bei der kathodischen Reduktion in fast neutraler Lösung ein Gemisch der beiden isomeren Chlornitrophenylhydroxylamine.

Reduziert man 2,4-Dinitroanisol in fast neutraler Lösung, so entsteht in der Hauptsache das 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol und als Nebenprodukt 4,4′-Dinitro-2-2′-azoxyanisol:



Beim Behandeln mit Kupferpulver in Gegenwart von Salzsäure wird das 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol in das bei 118° schmelzende 4-Nitro-2-aminoanisol verwandelt, das schon Meldola, Woolcott und Wray und andere[1]) beschrieben haben. Bei der Oxydation mit Ferrichlorid liefert Nitrohydroxylaminoanisol eine bei 121° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_8N_4$, deren Natur noch nicht sicher aufgeklärt ist.

Experimenteller Teil.

A. Reduktion in alkalischer Lösung.

Auf die Beschreibung der Versuche, die zur Reduktion des 2,4,6-Trinitrotoluols ausgeführt wurden, kann hier verzichtet werden, da das Wesentliche hierüber schon in der Einleitung mitgeteilt wurde.

Reduktion des 2,4-Dinitrochlorbenzols.

Die Reduktion wurde in dem von Orbig[2]) auf Veranlassung von Elbs konstruierten Apparate vorgenommen. Die Quecksilberkathode hatte eine Oberfläche von 115 qcm, die Anode war ein Bleistreifen, der sich in der mit konz. Sodalösung gefüllten Tonzelle befand. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 50 g Dinitrochlorbenzol, 30 g Natriumacetat, 300 ccm Alkohol, 50 ccm Essigester und 200 ccm Wasser. Im Verlaufe der

---

[1]) Siehe oben. [2]) Inaug.-Diss., Gießen 1906.

Elektrolyse wurden dem Katholyten noch weitere 200 ccm Essigester zugefügt. Bei einer Betriebsspannung von 18 V. betrug die Stromstärke anfangs 1,5, gegen Ende der Elektrolyse 6,5 A. Statt der für die Reduktion zum Dinitrodichlorazoxybenzol erforderlichen 1200 A.-Min. wurden der Kathodenlösung 1230 A.-Min. zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden Quecksilber und Reduktionsflüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und letztere von dem größten Teile des Alkohols und Essigesters durch Destillation befreit. Aus dem Destillationsrückstand schieden sich beim Erkalten eine braune krystalline Masse (I) und ein schwarzes Öl ab. Letzteres wurde in heißem Alkohol aufgenommen. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung des Öles krystallisierte ein Teil des angewandten Dinitrochlorbenzols unverändert in gelben Krystallen aus, welche bei 50° schmolzen. Die braunen Krystalle (I) wurden mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht und die erhaltene Lösung filtriert. Aus dem Filtrat schied sich ein brauner Niederschlag (II) ab, der beim wiederholten Umkrystallisieren gelbe Nadeln vom F. P. 87° lieferte. Diese erwiesen sich als ein Gemenge von 4-Nitro-2-aminochlorbenzol und 2-Nitro-4-aminochlorbenzol, das auch bei der Reduktion von Dinitrochlorbenzol in saurer Lösung erhalten wurde. Beim Versetzen mit wenig konz. Salzsäure liefert die von dem Niederschlag (II) abgesaugte Mutterlauge braune Blättchen, welche kein Chlor enthielten und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den F. P. 113°—114° zeigten. In Alkalien war die Verbindung leicht löslich, in Säuren aber unlöslich. Schmelzpunkt und Eigenschaften deuten darauf hin, daß die Verbindung 2,4-Dinitrophenol ist. Beim Behandeln mit konz. Ammoniaklösung geht sie in das von Diepolder[1]) beschriebene, bei 217° sich zersetzende Dinitrophenolammonium über.

Reduktion des 2,4-Dinitroanisols.

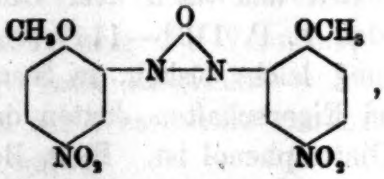
Das für unsere Versuche erforderliche Dinitroanisol stellten wir mit gutem Erfolg nach den Angaben von Willgerodt[2]) her. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 25 g Dinitroanisol, 25 g Natriumacetat, 250 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser und 200 ccm Essigester, von denen 50 ccm

[1]) Ber. 29, 1757 (1896). [2]) Ber. 12, 763 (1879).

sofort und der Rest während der Elektrolyse in kleinen Portionen zugegeben wurde. Bei 18 V. Betriebsspannung betrug die Stromstärke zu Beginn der Elektrolyse 2, gegen Ende 5 A. Statt der zur Bildung von Dinitroazoxyanisol erforderlichen 600 A.-Min. wurden dem Katholyten 620 A.-Min. zugeführt. Die nach Beendigung der Elektrolyse im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennte Kathodenlösung schied schon beim Erkalten einen Teil des entstandenen Dinitroazoxyanisols in feinen Kryställchen ab, die abgesaugt wurden. Das noch in der Mutterlauge befindliche Dinitroazoxyanisol wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols und Essigesters gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol bildet Dinitroazoxyanisol feine, fast farblose Blättchen vom F. P. 209°.

$C_{14}H_{12}O_7N_4$. Ber. C 48,36 H 3,44 %
Gef. C 48,6 H 3,67 „ .

Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisiertem Dinitroazoxyanisol betrug etwa 80%. Um die Konstitution des erhaltenen Dinitroazoxyanisols zu ermitteln, wurde eine kleine Menge 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol (s. u.) in wenig Alkohol gelöst und mit Natronlauge versetzt. Das erhaltene 4,4′-Dinitro-2,2′-azoxyanisol zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol denselben Schmelzpunkt wie das bei der Reduktion von Dinitroanisol in alkalischer Lösung erhaltene Dinitroazoxyanisol, nämlich 209°. Letzterem kommt also die folgende Struktur zu



es ist 4,4′-Dinitro-2,2′-azoxyanisol.

B. Reduktion in saurer Lösung.

Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol.

Das für die folgenden Versuche verwandte Trinitrotoluol wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Als Bad diente ein schlankes Becherglas mit einer Tonzelle, welch' letztere die aus verdünnter Schwefelsäure bestehende Anodenflüssigkeit und eine Bleianode aufnahm. In dem Raume zwischen Tonzelle und Becherglas fand eine Kupferdrahtnetz-

kathode von 300 qcm Oberfläche und die Kathodenflüssigkeit Aufnahme. Letztere bestand aus 10 g Trinitrotoluol, 250 ccm heißem Alkohol, 30 ccm konz. Salzsäure und 1—2 g Kupferchlorid. Die Versuchstemperatur betrug etwa 80°. Bei einer Betriebsspannung von 4 V. erreichte die Stromstärke 7 A. und die Stromdichte 2,33 A./qdcm. Die Reduktion von 10 g Trinitrotoluol zu Dinitrotoluidin erfordert 425 A.-Min. Da aber bei der Elektrolyse beträchtliche Mengen der Kupferkathode in Lösung gingen, das Kupfer der Kathode sich also an der Reduktion beteiligte, so wurde dem Katholyten nur die für die Bildung von Dinitrotolylhydroxylamin nötige Strommenge, 283 A.-Min., zugeführt. Daß diese Maßnahme richtig war, geht daraus hervor, daß beim Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeit niemals merkliche Mengen von unverändertem Trinitrotoluol gefunden wurden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathodenlösung durch Destillation vom Alkohol befreit und zur Aufarbeitung des Rückstandes eine der beiden folgenden Methoden benutzt.

a) Der Rückstand wurde in einer Schale mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, um ihn von den anhaftenden Kupferverbindungen zu befreien. Das ausgeschiedene Dinitrotoluidingemisch wurde auf einem Filter gesammelt und nochmals mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Wasser ausgewaschen.

b) Der Rückstand wurde ammoniakalisch gemacht und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die filtrierte ätherische Lösung wurde nach dem Kochen mit Tierkohle und abermaligen Filtrieren mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und das ausgefallene Gemisch der beiden isomeren Dinitrotoluidinchlorhydrate nach dem Absaugen mit Ammoniak zerlegt.

Das nach einer der beiden Methoden erhaltene Gemisch der Dinitrotoluidine wird zwei- bis dreimal mit Wasser ausgekocht und die erhaltene heiße Lösung von dem ungelösten Rückstand (I) abfiltriert. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich orangegelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus 30prozent. Essigsäure bei 135° schmolzen.

$C_7H_7O_4N_3$.	Ber.	C	42,64	H	3,5 %
	Gef.	C	43,1	H	3,9 „ .

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand (I) wurde mit 50prozent. Essigsäure ausgekocht. Aus dem erkalteten

Filtrate setzten sich feine gelbe Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure bei 171° schmolzen, also mit dem 2,6-Dinitro-4-aminotoluol[1]) identisch sind.

$C_7H_7O_4N_3$.	Ber.	C 42,64	H 3,5 %
	Gef.	C 42,6	H 3,7 „ .

Ermittlung der Konstitution des bei 135° schmelzenden Dinitrotoluidins.

Das bei 135° schmelzende Dinitrotoluidin kann eigentlich nur das 2,4-Dinitro-6-aminotoluol sein. Da nun Holleman und Böeseken[2]) für dieses den F. P. 155° angeben, der Schmelzpunkt unseres Präparates sich aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht änderte, sondern immer zu 135° gefunden wurde, so wurde durch den folgenden Versuch die Konstitution desselben ermittelt.

3 g Dinitrotoluidin wurden in 50 prozent. Schwefelsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und die erhaltene Diazolösung in siedenden Alkohol gegossen. Es entwickelt sich nur wenig Stickstoff. Gleichzeitig scheidet sich aber eine braunrote Verbindung ab. Die vom Alkohol befreite Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schieden sich weiße Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol den F. P. von 70° zeigten, also ans 2,4-Dinitrotoluol bestanden. Der in dem Kolben verbleibende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Niederschlag wurde aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und so in fast weißen Nadeln vom F. P. 203° erhalten.

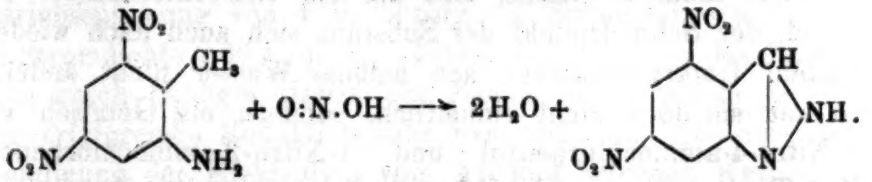
---

[1]) S. Seite 490.

[2]) Rec. trav. chim. 16, 425. Holleman u. Böeseken erhielten bei der Reduktion des Trinitrotoluols mit Schwefelammonium hauptsächlich 2,6-Dinitro-4-aminotoluol. Die von ihnen als 2,4-Dinitro-6-aminotoluol angesprochene Verbindung erhielten sie aus den essigsauren Mutterlaugen in ganz geringer Menge. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure zeigte die Verbindung den F. P. 155°. Auch bei der elektrochemischen Reduktion des Trinitrotoluols wurde ein bei 154° schmelzender Körper erhalten, wenn man das rohe Dinitrotoluidingemisch sofort aus verdünnter Salzsäure oder Essigsäure umkrystallisierte. Obgleich dieser seinen F. P. auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigsäure nicht mehr änderte, bestand er doch aus einer Mischung der beiden isomeren Dinitrotoluidine. Siehe hierzu auch: Hofer u. Jacob, Ber. 41, 3187 (1908).

$C_7H_4O_4N_4$.	Ber.	C 40,4	H 1,9 %
	Gef.	C 40,8	H 2,1 „ .

Die Analyse stimmt also auf ein Dinitroindazol, welches im Sinne der folgenden Gleichung entstanden ist:



2,4-Dinitroindazol löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird von Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt.

Durch die Bildung von 2,4-Dinitrotoluol und von Dinitroindazol ist sicher nachgewiesen, daß das von uns erhaltene, bei 135° schmelzende Dinitrotoluidin 2,4-Dinitro-6-aminotoluol ist.

2,4-Dinitro-6-acetaminotoluol.

Das bei 135° schmelzende Dinitrotoluidin wurde in der üblichen Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das rohe Acetylprodukt wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in weißen Nädelchen vom F. P. 224° erhalten.

$C_9H_9O_5N_3$.	Ber.	C 45,2	H 3,8 %
	Gef.	C 45,7	H 4,2 „ .

Reduktion von 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Die Versuchsanordnung für die Reduktion von 2,4-Dinitrochlorbenzol war die gleiche wie bei der Reduktion des 2,4,6-Trinitrotoluols. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 20 g Dinitrochlorbenzol, 200 ccm Alkohol, 40 ccm konz. Salzsäure und 1—2 g Kupferchlorid. Bei einer Betriebsspannung von 4—6 Volt betrug die Stromstärke im Mittel 6 A., die Stromdichte höchstens 2,66 A./qdm. Durch häufiges Heben und Senken der Kathode wurde der Katholyt gut durchgerührt. Statt der theoretisch erforderlichen 920 A.-Min. wurden der Kathodenflüssigkeit 930 A.-Min. zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Reduktionsflüssigkeit vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Ammoniak übersättigt. Der hierbei entstehende braune Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und mit Wasser aus heißem Wasser unter

Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So wurden feine gelbe Nadeln vom F. P. 87°—88° erhalten.

$C_6H_5N_2O_2Cl$. Ber. Cl 20,5 Gef. Cl 20,15 20,2 %.

Die Analyse stimmt also auf ein Nitrochloranilin. Obgleich der Schmelzpunkt der Substanz sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht änderte, so war sie doch nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von 2-Nitro-4-aminochlorbenzol und 4-Nitro-2-aminochlorbenzol. Zur Trennung in seine Bestandteile wurde das Gemisch — später wurde direkt das aus der Kathodenflüssigkeit erhaltene Rohprodukt angewandt — durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das erhaltene Acetylderivat schmolz bei 120°. Es wurde in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schön weiße Nädelchen vom F. P. 154°, die aus dem 2-Chlor-5-Nitroacetanilid von Beilstein und Kurbatow[1]) bestanden. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit Wasser versetzt und aufgekocht. Beim Erkalten schied sich eine neue Menge des bei 120° schmelzenden Acetylprodukts ab, das aus heißem Alkohol reines bei 154° schmelzendes 2-Chlor-5-Nitroacetanilid gab. Die eben beschriebene Operation wurde noch 2—3 mal wiederholt und schließlich aus den Mutterlaugen das bei 145° schmelzende 3-Nitro-4-chloracetanilid, welches von Chattaway, Orton und Evans[2]) bereits erhalten wurde, gewonnen. Aus 20 g 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden 8 g reines 2-Chlor-5-Nitroacetanilid und 2 g reines 3-Nitro-4-chloracetanilid erhalten. Beim Verseifen mit verdünnter Salzsäure lieferte ersteres das bei 117° schmelzende 2-Chlor-5-Nitroanilin, letzteres das 3-Nitro-4-chloranilin vom F. P. 103°.[3]) Beide Verbindungen krystallisieren in feinen gelben Nadeln.

Reduktion des 2,4-Dinitroanisols.

Auch hier wurde die bei der Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol beschriebene Versuchsanordnung angewandt. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 20 g Dinitroanisol, 200 ccm Alkohol, 35 ccm konz. Salzsäure und 1,5 g Kupferchlorid.

---

[1]) Ann. Chem. 182, 101. [2]) Ber. 33, 3057 ff. (1900).
[3]) Claus u. Stiebel, Ber. 20, 1379 (1887).

Es erwies sich aus den schon beim Trinitrotoluol angegebenen Gründen als zweckmäßig, etwas weniger als die theoretisch notwendige Strommenge dem Elektrolyten zuzuführen. Statt 974 A.-Min. wurden 900 A.-Min. angewandt. Bei einer Betriebsspannung von 4 V. betrug die Stromstärke 8 A. und die Stromdichte 2,66 A./qdcm. Gute Durchmischung des Katholyten durch häufiges Heben und Senken der Kathode ist für eine erfolgreiche Reduktion sehr zweckdienlich. Aus der nach Beendigung der Elektrolyse vom Alkohol befreiten Kathodenflüssigkeit schied sich beim Übersättigen mit Ammoniak ein brauner körniger Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt und aus heißem Wasser oder aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. So wurden schöne orangerote Nadeln erhalten, die den von Meldola, Woolcott und Wray[1]) für das 4-Nitro-2-aminoanisol angegebenen Schmelzpunkt von 118° zeigten. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid lieferte das Nitroanisidin das bei 175° schmelzende, in weißen Nadeln krystallisierende 4-Nitro-2-acetaminoanisol.[1])

2-Nitro-4-aminoanisol konnte unter den Reduktionsprodukten des Dinitroanisols nicht gefunden werden.

C. Reduktion in fast neutraler Lösung.

Die Reduktion in fast neutraler Lösung wurde in der früher von Brand[2]) und von Brand und Zöller[3]) angegebenen Weise ausgeführt.

Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 25 g Trinitrotoluol, 20 g Natriumacetat, 250 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser und und 10 ccm Eisessig. Als Anodenflüssigkeit fand 2 n-Schwefelsäure Verwendung. Die Kathode war ein versilbertes Kupferdrahtnetz oder ein Silberdrahtnetz, die Anode eine Bleischlange. Die Reduktion wurde bei 40°—50° vorgenommen. Bei einer Betriebsspannung von 14—18 V. betrug die Stromstärke 15 bis 20 A., die Stromdichte 6—7 A./qdcm. Schon aus dem Aussehen und Verhalten der Kathodenflüssigkeit kann man schließen, ob die Reduktion befriedigend verlaufen ist oder

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 1330; s. a. Seite 489.
[2]) Ber. 38, 4006 (1905). [3]) Ber. 40, 3324 (1907).

nicht. Hat die Reduktionsflüssigkeit eine hellrote Farbe und scheidet sich das Dinitrotolylhydroxylamin beim vorsichtigen Zusatz von Eis zur filtrierten und gekühlten Kathodenflüssigkeit in feinen rotgelben Nädelchen aus, so kann man auf eine erfolgreiche und leichte Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit rechnen. Hat aber die Kathodenlösung eine dunkelrote oder rotbraune Farbe, oder befindet sich in ihr ein brauner, schmieriger Niederschlag in größerer Menge und gibt sie auf Zusatz von Eis einen braunen, grobflockigen Niederschlag, so lohnt die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit im allgemeinen nicht.

Nach Beendigung der Elektrolyse gießt man die Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas, läßt erkalten und filtriert von einem etwa abgeschiedenen Niederschlag von Tetranitroazoxytoluol in einen dickwandigen Glasstutzen, den man in eine Kochsalz-Eismischung stellt. Unter andauerndem Umrühren versetzt man das Filtrat mit kleinen Eisstückchen und fügt auch ab und zu etwas Eiswasser zu. Der Eis- und Wasserzusatz wird so lange fortgesetzt, bis etwa die doppelte Menge der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeit zugesetzt worden ist Man läßt noch eine Viertelstunde in der Kältemischung stehen und saugt dann das in rotgelben Nädelchen ausgefallene Dinitrotolylhydroxylamin ab, wäscht es mit Eiswasser aus und trocknet es nach dem Abpressen auf Ton im Vakuumexsiccator. Aus heißem Benzol erhält man das 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol — auf den Strukturnachweis kommen wir noch zurück — in dicken braungelben Krystallen vom F. P. 143°, den auch Cohen und Dakin[1]) für diese Verbindung angeben. Aus verdünnter Salzsäure krystallisiert das 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol in feinen gelben Nadeln. Es soll noch ermittelt werden, ob es ähnlich wie das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in verschiedenen Formen existieren kann.[2])

$C_7H_7O_5N_3$.	Ber.	C 39,4	H 3,3	%
	Gef.	C 39,5	H 3,67	„ .

Die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Dinitrotolylhydroxylamin beträgt etwa 70%.

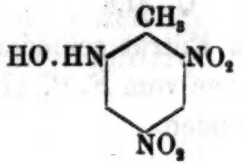
Dampft man die Benzolmutterlaugen vom 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol auf 30—40 ccm ein, so erhält man noch eine geringe Menge des 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluols.

[1]) S. Seite 491. [2]) Brand, Ber. 44, 2045 (1911).

Die hiervon abfiltrierte Mutterlauge liefert beim weiteren Eindampfen auf etwa 10 ccm hellgelbe Krystalle, die aus sehr wenig Benzol umkrystallisiert den F. P. 109° zeigten.

$C_7H_7O_5N_3$.	Ber.	C 39,4	H 3,3	N 19,7 %
	Gef.	C 40,0	H 3,4	N 19,8 „ .

Es liegt also hier wahrscheinlich ein Stellungsisomeres des 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluols, das 2,4-Dinitro-6-hydroxylaminotoluol, vor, dem die folgende Formel



zukommen dürfte.

Reduktion des 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluols zum 2,6-Dinitro-4-aminotoluol.

Zu einer siedenden Lösung von 2 g Dinitrotolylhydroxylamin (F. P. 143°) in wenig Alkohol und verdünnter Salzsäure wurde etwas Kupferpulver gegeben und die Lösung einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und das ausgeschiedene Dinitrotoluidin abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure zeigte es den F. P. von 171°, der von Holleman und Böeseken[1]) für das 2,6-Dinitro-4-aminotoluol angegeben wird.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Dinitrotoluidin in 50prozent. Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit diazotiert und die Diazolösung in siedenden Alkohol gegossen. Nach dem Aufhören der reichlichen Stickstoffentwicklung wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Im Destillat schied sich das bei 66° schmelzende 2,6-Dinitrotoluol in weißen Nädelchen ab.

Einwirkung von Salzsäure auf 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol.

3 g Dinitrotolylhydroxylamin wurden unter Umschütteln allmählich mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Mischung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald dunkel und schäumt stark auf. Man erwärmt noch

[1]) Rec. trav. chim. 16, 425.

2—3 Stunden lang, fügt dann die vierfache Menge Wasser zu der Reaktionsmasse und filtriert die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit von dem unlöslichen Rückstande ab. Der Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus heißem Eisessig umkrystallisiert und liefert schließlich fast farblose Nadeln, die bei 216° schmelzen und sich als 2,2′,6,6′-Tetranitro-4,4′-azoxytoluol erwiesen.

$C_{14}H_{10}O_9N_6$.	Ber.	C 41,4	H 2,5 %
	Gef.	C 41,8	H 2,5 „ .

Aus dem salzsauren Filtrat schieden sich auf Zusatz von Ammoniak gelbe Nädelchen vom F. P. 171° ab, die aus 2,6-Dinitro-4-aminotoluol bestanden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dinitrotolylhydroxylamin.

5 g 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol wurden in trockenem Äther gelöst und diese Lösung dann unter lebhaftem Umschütteln mit 8 g Phosphorpentachlorid versetzt. Hierbei schied sich ein brauner körniger Niederschlag ab. Der Äther wurde abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgekocht. Der ungelöst gebliebene Körper wurde abfiltriert und aus 70 %em Eisessig unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert. So wurden schön orangefarbene Nadeln vom F.P. 248°—250° erhalten. Auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihrer Bildung aus dem 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol müssen die bei 248°—250°[1]) schmelzenden Nadeln als 2,2′,6,6′-Tetranitro-4,4′-azotoluol angesprochen werden.

$C_{14}H_{10}O_8N_6$.	Ber.	C 43,1	H 2,6 %
	Gef.	C 43,3	H 2,7 „ .

Die vom Tetranitroazotoluol abfiltrierte salzsaure Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Ammoniak das bei 171° schmelzende 2,6-Dinitro-4-aminotoluol.

Reduktion des 2,4-Dinitrochlorbenzols.

Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 20 g Dinitrochlorbenzol, 20 g Natriumacetat, 200 ccm Alkohol,

[1]) Nach C. Graebe (Ber. 34, 1778; Ch. C.-Bl. 01, II, 206) werden Arylhydroxylamine auch von Aluminiumchlorid in Azoverbindungen verwandelt.

40 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit betrug nicht mehr als 50°. Bei einer Betriebsspannung von 18—14 V. erreichte die Stromstärke 10—12 Amp. Der Kathodenlösung wurde die für die Reduktion zum Nitrochlorphenylhydroxylamin nötige Strommenge von 643 A.-Min. zugeführt. Die Reduktionsflüssigkeit wurde nach Beendigung der Elektrolyse in ein Becherglas gegossen. Beim Erkalten schied sich aus derselben eine geringe Menge eines Dinitrodichlorazoxybenzols ab. Es wurde abgesaugt und, aus Ameisensäure umkrystallisiert, in bräunlichen Krystallen vom F. P. 164° erhalten.

$C_{12}H_6O_5N_4Cl_2$. Ber. Cl 19,89 Gef. Cl 19,24; 19,87%.

Die vom Dinitrodichlorazoxybenzol abfiltrierte Lösung reduzierte Silbernitrat außerordentlich kräftig. Beim Versetzen mit Eis und Eiswasser ließ sie ein schwarzes Öl fallen, das aber bisher auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war. Ebenso hatten die Versuche, die Hydroxylaminderivate mit Aldehyden in krystallisierte Verbindungen überzuführen, keinen Erfolg.

Einwirkung von Eisenchlorid auf die Reduktionsflüssigkeit des 2,4-Dinitrochlorbenzols.

Die filtrierte Kathodenflüssigkeit wurde langsam zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 80 g Eisenchlorid in Wasser getropft. Dabei wurde die Eisenchloridlösung ständig kräftig gerührt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch eine halbe Stunde lang gerührt und dann mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schieden sich grünlich gefärbte, krystalline Klümpchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Alkohol bei 84° schmolzen.

$C_6H_3O_3N_2Cl$. Ber. Cl 19,03 Gef. 19,24%.

Die bei 84° schmelzenden Krystalle bestehen aus einer Mischung der beiden isomeren Chlornitronitrosobenzole, denn eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden unten beschriebenen Isomeren zeigte ebenfalls den F.P. 84°.

Darstellung des 4-Nitro-2-nitrosochlorbenzols.

o-Nitrochlorbenzol wurde zunächst mit Eisen und Salzsäure in der von Küchel[1]) beschriebenen Weise zu o-Chloranilin reduziert und dieses dann nach den Angaben von Noelting und Collin[2]) in das bei 117° schmelzende 2-Chlor-5-nitroanilin verwandelt. Dieses wurde nach den Angaben von Bamberger und Hübner[3]) mit Sulfomonopersäure oxydiert und das gebildete 4-Nitro-2-nitrosochlorbenzol mit Wasserdampf überdestilliert. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde es in weißen, bei 95° schmelzenden Nadeln erhalten.

$C_6H_3O_3N_2Cl$. Ber. Cl 19,03 Gef. 18,9 %.

Darstellung des 2-Nitro-4-nitrosochlorbenzols.

Das nach Küchel[1]) aus p-Nitrochlorbenzol gewonnene p-Chloranilin wurde nach Noelting und Collin[2]) in das bei 103° schmelzende 4-Chlor-3-nitroanilin übergeführt. Dieses liefert beim Behandeln mit Sulfomonopersäure in der von Bamberger und Hübner[3]) angegebenen Weise 2-Nitro-4-nitrosochlorbenzol, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln bildet und bei 120° schmilzt.

$C_6H_3O_3N_2Cl$. Ber. Cl 19,03 Gef. 19,1 %.

Reduktion des 2,4-Dinitroanisols.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 20 g Dinitroanisol, 20 g Natriumacetat, 200 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig. Bei einer Spannung von 18 Volt betrug die Stromstärke 12—13 Amp. Dem Elektrolyten wurden die für die Reduktion zum Nitrohydroxylaminoanisol erforderlichen 647 Amp.-Min. zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und abgekühlt. Das ausgeschiedene 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxyanisol wurde abgesaugt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den schon oben angegebenen F.P. 209°. Das Filtrat wurde stark abgekühlt und dann mit Eisstückchen und Eis-

[1]) Küchel, Inaug.-Diss. Gießen 1909, S. 24.

[2]) Ber. 17, 266 (1884); s. a. Chattaway, Orton u. Evans, Ber. 33, 3057 ff. (1900).

[3]) Ber. 36, 3803 (1903).

wasser versetzt. Neben schwarzem Harze, das sich an d Wänden des Gefäßes festsetzt, scheidet sich Nitrohydroxylaminoanisol in rotgelben Flocken ab, die nach einiger Zeit abgesaugt werden. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus heißem Benzol erhält man das Nitrohydroxylaminoanisol in Form eines braunroten sandigen Krystallpulvers vom F. P. 129°.

$C_7H_8O_4N_2$.	Ber.	C 45,6	H 4,35 %
	Gef.	C 45,3	H 4,4 „ .

Die Ausbeute an reinem Nitroanisylhydroxylamin betrug nur 3 g, an nicht umkrystallisiertem Produkt aber 8 g. Beim Umkrystallisieren geht sehr viel verloren.

Zur Ermittlung der Konstitution des erhaltenen Nitroanisylhydroxylamins wurde eine Probe desselben in alkoholischer Lösung mit Kupferpulver und Salzsäure reduziert. Aus der Reduktionsflüssigkeit fällte Ammoniak braune körnige Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus 30 %em Alkohol bei 118° schmolzen, sich also als 4-Nitro-2-aminoanisol erwiesen. Das erhaltene Nitrohydroxylaminoanisol ist demnach das 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des letzteren mit Alkali geht es in das bei 209° schmelzende 4,4′-Dinitro-2,2′-azoxyanisol über (s. oben). Läßt man eine Lösung des 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisols zu einer mit Eis gekühlten Eisenchloridlösung tropfen, so scheiden sich sofort feine, braune Krystalle ab, die nach zweimaligem vorsichtigen Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121° schmelzen. Die Verbindung gibt die üblichen Reaktionen der Arylhydroxylamine nicht mehr. Ihre Eigenschaften weichen auch wesentlich von denen der Nitrosoverbindungen ab.

$C_{14}H_{14}O_8N_4$.	Ber.	C 48,9	H 4,1 %
	Gef.	C 48,7	H 4,4 „
		C 48,7	H 4,1 „ .

Die Natur der Verbindung ist noch nicht sicher ermittelt worden.[1])

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

[1]) Siehe Th. Eisenmenger, Inaug.-Diss. Gießen 1911.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloiden Metallen auf Luminophore;

von

L. Vanino und P. Sachs.

(Vierte Mitteilung.)

J. H. Schulze, der Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, war der erste, der sich mit der Einwirkung von Silber auf die Phosphore beschäftigte. Er befaßte sich nach Eder, „Geschichte der Photographie", mit Versuchen, den sogenannten „Balduinschen Phosphor" aus salpetersaurem Kalk herzustellen. Schulze war mit der Leuchterscheinung nicht zufrieden und wollte den Effekt verbessern; im Sinne der Tradition der Alchimisten suchte er dieses durch das edle Metall Silber zu erreichen und fand dabei, daß dasselbe im Lichte sich dunkel färbt.

Über die erfolgreiche Verwendung von Silbernitrat zu diesen Zwecken berichteten dann in jüngerer Zeit Lenard und Klatt. Ihre eingehenden Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Phosphore, bei denen als Sulfid das Strontiumsulfid verwendet wurde (Ann. d. Phys. 15, 663, 1904). Auf Barium und Calciumphosphore hat nach ihren Angaben Silbernitrat eine geringe Wirksamkeit.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, auf Grund der Versuche von Lenard und Klatt den Einfluß des Silbers auf die Balmainschen Massen genauer zu studieren, und insbesondere lag es uns auch daran, zu ermitteln, ob kolloide Metalle, die bis jetzt zu diesem Zwecke niemals in Anwendung kamen, einen anderen Effekt ausüben als die Salze der betreffenden Metalle, eine Vermutung, die bei der großen Empfindlichkeit, welche die Leuchtmassen gegen jede Abänderung der Versuchsbedingungen zeigen, wohl berechtigt ist. Wenn auch selbstverständlich anzunehmen ist, daß die kolloiden Me-

talle bei der hohen Temperatur ihren Zustand verlieren, so ergeben sich doch gewisse Vorteile, insbesondere der, daß hierdurch der Ausschluß von Säuren bewirkt wird, welche unter Umständen schädigend wirken können, jedenfalls aber vollkommen zwecklos sind.

Experimenteller Teil.

Lenard und Klatt verwendeten zur Herstellung ein fertiges Sulfid, nämlich Strontiumsulfid, als Schmelzmittel Lithiumsulfat und Lithiumcarbonat. Die Zusammensetzung ihrer besten Mischung war folgende:

Strontiumsulfid	5 g,
Lithiumsulfat	0,05 g,
Lithiumcarbonat	0,05 g,
Silbernitrat	0,00031 g.

Diese Masse wurde 10 Minuten lang geglüht, zerrieben und noch einmal 20 Minuten lang stark geglüht. Sie bemerkten, daß der Leuchtstein orangegelb leuchtete und daß vorsichtige Einschränkung der Glühdauer bei den Silber-Strontiumphosphoren von besonderem Einfluß war. Unsere Versuche ergaben ein blaugrün bis gelbgrün leuchtendes Produkt, keineswegs aber ein orangegelb leuchtendes, und wir möchten an dieser Stelle besonders darauf hinweisen, daß derartige Unterschiede von Zufälligkeiten abhängen, die außerordentlich schwer festzustellen sind.

Das verwendete SrS wurde hergestellt nach Forster (J. B. 1868, S. 198) durch Glühen von 1 Teil reinem $SrCO_3$ und 0,75 Teilen krystallisiertem S. Dieses Gemisch wurde erst 5 Minuten lang gelinde über dem Bunsenbrenner, dann $^1/_2$ Stunde lang über dem Dreibrenner, zuletzt $^1/_4$ Stunde lang über dem Gebläse im geschlossenen Porzellantiegel erhitzt. Schlechter war das Resultat mit einem Luminophor, der aus gefälltem Strontiumsulfid hergestellt wurde. Letzteres wurde aus Strontiumchlorid und Natriumsulfid aus acetonhaltigem Wasser gewonnen. Der schlechte Effekt ist wahrscheinlich durch den bedeutenden Natriumgehalt des Strontiumsulfids hervorgerufen worden.

Bessere Resultate erzielten wir, wenn wir nicht fertig gebildetes Strontiumsulfid zugaben, sondern im Laufe des Glüh-

prozesses sich erst aus Strontiumcarbonat und Schwefel bilden ließen. Dieses Verfahren hat schon deswegen den Vorteil, weil die Masse nicht allzusehr zusammensintern und beim Herausnehmen leicht zerschlagen werden kann.

Es wurde folgende Mischung hergestellt:

$SrCO_3$ 6 g,
krist. S 2,4 g,
Li_2SO_4 0,06 g,
Li_2CO_3 0,06 g,
$AgNO_3$ 0,0003 g in alkohol. Lösung.

Auch hier wurde, wie bei der Herstellung des Strontiumsulfids, die Temperatur allmählich gesteigert. Zunächst wurde 5 Minuten lang gelinde über dem Bunsenbrenner, dann $^1/_2$ Stunde lang stärker über dem Dreibrenner, schließlich $^1/_2$ Stunde lang vor dem Gebläse erhitzt. Damit soll die Sulfidbildung erreicht werden. Die Masse läßt man hierauf erkalten und verreibt sie, um eine gleichmäßige Mischung zu erhalten. Es stellte sich heraus, daß hier schon ein Leuchteffekt erzielt wurde.

Mit dieser letzten Behandlung sollte die eigentliche Lösung des zugesetzten Metalles im Sulfid erfolgen.

Ferner versuchten wir anschließend daran, nach früheren Vorschriften von L. Vanino und E. Zumbusch zu arbeiten und den Effekt eventuell durch Silbernitratzusatz zu erhöhen. Die Zusammensetzung dieser Massen ist folgende:

Masse I. CaO 40 g, S 12 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol), Tl_2SO_4 2 ccm (0,5 : 100 aq).

Masse II. CaO 20 g, $Ba(OH)_2$ 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol), $RbNO_3$ (1 : 100 aq).

Masse III CaO 20 g, $SrCO_3$ 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol), $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq).

Masse IV. CaO 20 g, SrO 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol), $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq).

Masse V. CaO 10 g, $CaWO_4$ 10 g, SrO 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol), $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq).

Masse VI. $SrCO_3$ 40 g, S 6 g, Li_2CO_3 1 g, As_2S_3 1 g, $ThNO_3$ 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol).

Masse VII. $SrCO_3$ 20 g, $Sr(OH)_2$ 20 g, S 6 g, Li_2CO_3 1 g, $ThNO_3$ 2 ccm (0,5 : 100 Alkohol).

Masse VIII. $BaCO_3$ 40 g, S 6 g, Li_2CO_3 1 g, Na_2CO_3 0,02 g, Rb_2CO_3 0,47 g.

Die Versuche ergaben, daß nur eine Masse, nämlich Masse Nr. II einen annähernd gleichen Effekt ergab, daß aber bei all den übrigen der Erfolg sich verschlechterte bzw. vollkommen ausblieb. Doch ergab ein Zusatz von kolloidem Silber eine wesentliche Verbesserung bei der Masse II und III.

Bei III und V konnte mit Erfolg statt $Bi(NO_3)_3 5H_2O$ kolloides Bi verwendet werden. Bei III hat sich ein Zusatz von kolloidem Bi und Ag als vorteilhaft erwiesen.

Das günstige Resultat unserer Vorschriften läßt sich in folgendem zum Ausdruck bringen.

1. CaO 20 g, $Ba(OH)_2$ 20 g, kryst. S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5 in 100 Alkohol), $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), koll. Ag 6 ccm (0,3:100 aq).

Das Optimum von Ag-Zusatz liegt zwischen 2 und 8 ccm von obiger Lösung. Die Massen leuchteten intensiv violett.

2. CaO 20 g, $SrCO_3$ 20 g, kryst. S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O 2 ccm (0,5:100 Alkohol), $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), 2 ccm koll. Ag (0,3:100 aq).

Auch hier liegt das Optimum zwischen 2 und 6 ccm von obiger Lösung.

3. CaO 20 g, $SrCO_3$ 20 g, kryst. S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), 2–6 ccm koll. Bi (0,3:100 aq).

4. CaO 10 g, $CaWO_4$ 10 g, SrO 20 g, kryst. S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), koll. Bi 6 ccm (0,3:100 aq).

2, 3 und 4 leuchteten intensiv grün.

Von den etwa 80 Präparaten, die im Laufe der Arbeit dargestellt wurden, wurde insgesamt der Leuchteffekt in der Dunkelkammer bei ausgeruhtem Auge nach Magnesiumbelichtung geprüft. Die grüne Lumineszenz zeigte den größten Gesamteffekt.

Doch kann eine so subjektive Beobachtung leicht zu Täuschungen führen. Vor allem ist, wie nachgewiesen wurde, die Netzhaut des Auges weit empfindlicher gegen Strahlen, welche der Mitte des sichtbaren Spektrums entsprechen, so daß bei geringer Strahlenenergie die gelben und grünen Strahlen leichter wahrgenommen werden wie die roten. In der Tat kann man auch beobachten, daß Massen, selbst auch violette, die einige Zeit in einem vollkommen dunklen Raum sich befinden, bevor sie ihre Phosphoreszenz verlieren, mehr grünlichgelb leuchten. Um eine genauere Feststellung der ausgesendeten strahlenden Energie der besten violetten und grünen Massen zu erhalten, wurden von vier Proben photographische Aufnahmen gemacht. — Zu diesem Zwecke wurden die Massen mit Dammarharzlösung von gleicher Konzentration angerührt, auf kleine Plättchen gestrichen und diese Vergleichsobjekte nebeneinander auf eine photographische Platte gelegt, jedoch in einem solchen Abstand, daß sich das Licht nicht gegenseitig beeinflussen konnte. Das Dammarharz gehört zu den vielen Körpern, die ebenfalls Licht aufsaugen und wieder abgeben. Da aber im obigen Fall bei gleicher Konzentration

gearbeitet wurde, so ist die abgegebene Lichtmenge bei jedem Versuch die gleiche und beeinflußt zwar den absoluten, aber nicht den relativen Effekt.

Vier verschiedene Plättchen von folgender Zusammensetzung

Nr. I. Violett.

CaO 40 g, S 12 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi((NO_3)_3\,5H_2O$ (0,5:100 Alk.), Tl_2SO_4 2 ccm (0,5:100 aq).

Nr. II. Violett.

CaO 20 g, $Ba(OH)_2$ 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ 2 ccm (0,5:100 Alk.), $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), koll. Ag 4 ccm (0,3:100 aq).

Nr. III. Blau.

CaO 20 g, $SrCO_3$ 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3\,5H_2O$ 2 ccm (0,5:100 Alk.), $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq), koll. Ag 4 ccm (0,3:100 aq).

Nr. IV. Grün.

CaO 20 g, SrO 20 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, $Bi(NO_3)_3\,5H_2O$ 2 ccm (0,5:100 Alk.), $RbNO_3$ 2 ccm (1:100 aq).

setzte man gleichzeitig zerstreutem Tageslicht aus; sodann ließ man das auftretende Phosphoreszenzlicht sofort und zwar $^1/_2$ Minute lang auf die photographische Platte wirken.

Die erhaltenen Bilder entsprachen vollkommen dem erwarteten Effekt. Denn die violetten Strahlen wirken naturgemäß stärker auf die Platte als die grünen. Läßt man das Phosphoreszenzlicht längere Zeit, z. B. 1—5 Minuten lang, einwirken, so verwischt sich der Unterschied. Das rührt offenbar daher, daß violette Phosphoreszenz im ersten Augenblick seine größte Intensität entfaltet und dann bald seine Wirksamkeit verliert. Die grüne Lumineszenz dagegen behält ihre Intensität längere Zeit gleichmäßig bei, so daß bei längerer Wirkungsdauer das Produkt aus den beiden Faktoren Intensität und Zeitdauer nach einer bestimmten Zeit seinen Maximalwert erreicht.

So ist durch den Versuch mit der photographischen Platte die subjektive Beobachtung bestätigt worden, daß das Violett sofort nach der Belichtung ein Optimum zeigt, dann bald abschwächt.

Daß das Grün für unser Auge einen größeren Effekt hervorruft, liegt also nicht daran, daß unsere Netzhaut für den mittleren Teil des Spektrums besonders empfindlich ist, sondern zum großen Teil daran, daß das Grün tatsächlich seine Intensität konstanter beibehält.

München. Die Kosten der Arbeit wurden z. T. aus den Mitteln bestritten, welche der eine von uns aus den Zinsen der W. Königs-Stiftung bewilligt wurden.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

119. Über Hippenylisocyanat, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO$ [1]);

von

Theodor Curtius.

Die Reaktionen, welche die Säureazide bei der Einwirkung von Alkohol (Urethanbildung) oder von Wasser (Harnstoffbildung) oder beim Erhitzen für sich bzw. in einem indifferenten Medium mit oder ohne Brom (Isocyanatbildung) erleiden, verlaufen sämtlich unter Entwicklung von Stickstoff bei gleichzeitiger molekularer Umlagerung. Sie unterscheiden sich von der sogenannten Hofmannschen Reaktion, welche die Umlagerung der Säureamide bei Gegenwart von Alkali und Brom zu sonst analogen Endprodukten betrifft, dadurch, daß man von einem fertigen Körper, dem Säureazid, $R.CO.N_3$, ausgeht, welches schon bei der Einwirkung von reinem Wasser oder Alkohol das Umlagerungsprodukt ergibt, während das Säureamid mit Brom und Alkali angegriffen werden muß. Die außerordentliche Leichtigkeit und Glätte, mit der die Umwandlung dieser Azide, namentlich bei der Einwirkung von Alkohol in die Urethane, bei allen bisher untersuchten Säuren mit beliebiger Basizität und mit beliebigen Kohlenstoffketten verläuft, zeichnet die Curtiussche Reaktion in praktischer Hinsicht besonders aus.

Während bei letzterer die vorhergesehene intermediäre Isolierung eines Isocyansäureesters bei Anwendung der notwendigen Reagenzien im allgemeinen nicht erfolgen konnte [2]),

---

[1]) Das Radikal $(C_6H_5.CO.NH.CH_2)'$, das in dem umgelagerten Hippursäuremolekül enthalten ist, soll kurz „Hippenyl" genannt werden; vergl. auch die frühere Betrachtungsweise, dies. Journ. [2] 52, 262, Anm. 1 (1895).

[2]) E. Mohr, dies. Journ. [2] 72, 297 (1905), gelang es, bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Benzamid Phenylisocyanat mit Wasserdämpfen überzutreiben, das dann allerdings schnell im Destillat in Diphenylharnstoff überging.

war die Umwandlung der Säureazide in die Isocyanate, da bei derselben hydrolytische Einwirkung völlig ausgeschlossen werden konnte, selbstverständlich, wie dies schon aus meinen ältesten Untersuchungen über das Benzazid und Hippurazid hervorgeht. Herr R. Stoermer hat dann bereits vor einer Reihe von Jahren mir mitgeteilt, daß er die Darstellung von Isocyanaten aus Säureaziden auf Grund meiner Untersuchungen weiter zu verfolgen gedenke: Er hat über eine Reihe von diesbezüglichen Arbeiten mit seinen Schülern aber erst in neuerer Zeit kurz referiert[1]), nachdem G. Schroeter[2]) in längeren Ausführungen noch einmal auseinandergesetzt hatte, daß bei der Umlagerung der Säureazide der Isocyansäureester als Zwischenprodukt aufzufassen ist und wirklich isoliert werden kann.

Da das Verhalten des Hippurazids beim Erhitzen für sich oder in benzolischer Lösung für mich von besonderem Interesse ist, habe ich meine alten, sehr unvollständigen[3]) Untersuchungen hierüber einer Revision unterzogen, bei dieser Gelegenheit aber auch meine alte Darstellung von Carbanil und Dibromcarbanil aus Benzazid von neuem geprüft.

Phenylisocyanat aus Benzazid.

1894 habe ich die Entstehung der Carbanile aus den Säureaziden in einer allgemeinen Abhandlung über die Hydrazide und Azide organischer Säuren in folgenden Sätzen zusammengefaßt:[4])

„Brom setzt sich mit Benzoylazid beim Kochen mit Chloroformlösung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + Br_2 = \underset{\text{Bromcarbanil}}{C_6H_5.N{\dagger}COBr_2} + N_2$$

in Carbanildibromid und Stickstoff um. Das Carbanildibromid zerfällt beim Erwärmen in bekannter Weise in Brom und Carbanil:

$$\underset{\text{Bromcarbanil}}{C_6H_5.N{\dagger}COBr_2} = \underset{\text{Carbanil}}{C_6H_5.N{:}CO} + Br_2.$$

---

[1]) Ber. 42, 3133 (1909). [2]) Ber. 42, 2336 (1909).

[3]) Siehe die diesbezügliche Bemerkung, dies. Journ. [2] 52, 261 (1895).

[4]) Dies. Journ. [2] 50, 290 u. ff. (1894).

Auch durch ätherische Salzsäure können einige Säureazide unter Stickstoffentwicklung in carbanilartige Körper umgewandelt werden.

So entsteht aus Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, mit ätherischer Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + HCl = N_2 + C_6H_5CONHCH_2.N|CO.HCl$$

ein sehr beständiges Hippurcarbanilchlorhydrat[1]).“

Speziell für Benzazid wird die Darstellung und Identifizierung des Carbanils in einer speziellen Abhandlung über Benzazid wie folgt beschrieben:[2])

„Benzazid und Brom.

Benzazid wird durch Kochen mit ätherischer Jodlösung nicht angegriffen. Brom in Chloroform bewirkt dagegen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + Br_2 = \underset{\text{Bibromcarbanil}}{C_6H_5N|COBr_2} + N_2|$$

unter Umlagerung Überführung in das schon bekannte Carbanildibromid und Stickstoff.

Äquimolekulare Mengen von Benzazid und Brom werden in viel Chloroform gelöst und am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe im Reagensglas nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nicht mehr verpufft. Verdunstet man das Chloroform nach beendeter Reaktion in der Kälte, so bleiben, ohne wesentlichen Verlust an Brom, leicht veränderliche Krystalle zurück, welche zweifellos dem Carbanildibromid, $C_6H_5N:COBr_2$, angehören. Denn, destilliert man das Chloroform ab, so gehen, namentlich gegen Ende der Operation reichliche Mengen Brom mit über. Es hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche zum großen Teil zwischen 140°—170° überdestilliert. Durch nochmaliges Fraktionieren wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 158°—168° siedete. Dieselbe besaß den thränenreizenden Geruch des Carbanils, dessen Siedepunkt bei 166° liegt.[3])

Zur Identifizierung mit Carbanil wurde die eine Hälfte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 270 (1895).

[2]) Das. [2] 52, 215 (1895); vgl. auch Ber. 27, 780 (1894).

[3]) Ber. 18, 764.

des erhaltenen Öles mit Wasser, die andere mit reinem Anilin behandelt. Im ersteren Falle entstand unter Kohlensäureentwicklung Carbanilid, im letzteren Falle vereinigten sich die Komponenten sofort zu einer weißen, festen Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls reinen Diphenylharnstoff vom Schmelzp. 235° ergab. Beide Produkte wurden durch Salzsäure in Anilinsalz und Kohlensäure übergeführt.

Diese Einwirkung von Brom auf Benzazid verläuft nicht glatt; denn in dem Rückstande, aus welchem das Carbanil abdestilliert wurde, befanden sich noch höher siedende Körper, welche wahrscheinlich der substituierenden Wirkung des Broms ihre Entstehung verdanken."

Carbanildibromid, $C_6H_5.N\vdots COBr_2$.

Diese Verbindung ist bei den angegebenen früheren Versuchen durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung nicht in reinem Zustand erhalten worden. Man gewinnt sie, wenn man das bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung mit Brom in Chloroformlösung gekochte Azid im Exsiccator schließlich nochmals unter Zusatz von etwas überschüssigem Brom vorsichtig eindunstet. Bequemer entsteht das Dibromid aus dem nach den Angaben von Schroeter durch Kochen des Azids mit Benzol leicht zu erhaltenden fertigen Carbanil, wie schon Gumpert[1]) 1885 beobachtet hat.

Darstellung: 10 g Phenylisocyanat werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in einer Kältemischung allmählich 20 g Brom (Theorie für 1 Mol. Brom 13,45 g) unter Umrühren zufließen gelassen. Die plötzlich erstarrende Masse wird abgepreßt, mit etwas Chloroform gewaschen und auf Ton im Vakuum über Kali getrocknet, wobei das überschüssige Brom völlig wegdunstet. Bei guter Kühlung tritt bei der Reaktion keine Bromwasserstoffentwicklung ein.

0,3140 g gaben nach Carius 0,4186 g AgBr.

	Ber. für $C_7H_5ONBr_2$ (279):	Gef.:
Br	57,35	56,73 %.

Carbanildibromid bildet farblose Krystalle, welche bei

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 296 (1885).

144° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Beim Aufbewahren im Exsiccator beginnt es allmählich Bromwasserstoff zu entwickeln. Beim Überhitzen der Dämpfe zerfällt es glatt in Bromwasserstoff und

p-Bromcarbanil, $Br.C_6H_4.N:CO$.[1])

7 g Carbanildibromid wurden im Fraktionskölbchen im Paraffinbad langsam erhitzt. Allmählich trat Bromwasserstoffentwicklung ein, die immer lebhafter wurde. Ein Teil des Dibromids sublimierte unzersetzt (Schmelzp. 142°). Bei 140° begann die ganze Masse zu schmelzen, wobei sich lebhaft Bromwasserstoff entwickelte. Das längere Zeit geschmolzen gehaltene Produkt wurde zweimal im Vakuum überdestilliert und siedete unter 14 mm Druck bei 158°. Farblose, stechend riechende Nadeln vom Schmp. 42°. Der Körper ist p-Bromcarbanil.

0,2468 g gaben bei 20° und 749 mm 16,1 ccm N.

	Ber. für C_7H_4ONBr (198):	Gef.:
N	7,07	7,29 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das p-Bromcarbanil in das bekannte p-Bromphenylurethan, $Br.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, und den Di-p-bromphenylharnstoff, $(Br.C_6H_4.NH)_2CO$ übergeführt.

Die Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst, etwas erwärmt und im Vakuum eingedunstet. Das Urethan krystallisierte in langen, in Alkohol und Äther sehr leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 81° aus.[2])

Durch Kochen mit Wasser entstand der in der Hitze kaum lösliche, ebenfalls von Curtius und Portner bereits erhaltene Harnstoff. Nadeln, löslich in heißem Eisessig; Schmp. 270° unter Zersetzung.[3])

Bildung von Carbanil aus Benzazid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Je höher die Temperatur des indifferenten Lösungsmittels ist, um so schneller ist die Abspaltung des Stickstoffs aus dem Säureazid beendet. Die Mittel müssen vollkommen trocken und alkoholfrei sein.

Durch kochenden Äther wird Benzazid nur sehr allmäh-

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 297 (1885).

[2]) Curtius u. Portner, dies. Journ. [2] 58, 201 (1898).

[3]) Ebenda, S. 202: Schmp. 274°.

lich angegriffen; beim Eintragen in siedendes Xylol verpuffen manche Azide geradezu unter Carbanilbildung. Außer durch Benzol läßt sich die Zersetzung sehr gut durch reines Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff herbeiführen.

2 g Benzazid brauchten beim Kochen in 50 ccm reinem Chloroform (Siedep. 61,5°) 6 Stunden, bis die Gasentwicklung beendet war, beim Kochen mit ebensoviel Tetrachlorkohlenstoff (Siedep. 77°) $4^1/_2$ Stunden. Man erhält nahezu die berechnete Menge Stickstoff.

Hippenylisocyanat, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N{:}CO$, aus Hippurazid.

Die Darstellung des Hippenylisocyanats und sein Verhalten findet sich bereits in einer Arbeit von mir aus dem Jahre 1895 beschrieben.[1]) Die Beobachtung von Derivaten, welche Hippurazid unter Abspaltung von Stickstoff liefert, wurde in einer Zeit gemacht, „ehe bekannt war, daß die Azide, wenn sie auf andere Körper unter Stickstoffentwicklung reagieren, eine wesentliche Umlagerung erfahren.“[2]) Ich habe daher dieses Kapitel einer neuen Bearbeitung unterzogen und nunmehr alle dahin gehörigen Reaktionen, die zum Teil nicht uninteressant sind, klargelegt. Hippenylisocyanat wurde zuerst durch vorsichtiges Verpuffen von Hippurazid, dann durch Kochen von Hippurazid in benzolischer Lösung erhalten. „Nach dem Erkalten der Lösung schied sich die Substanz in prächtigen, farblosen Blättern vom Schmp. 98° aus.“ In der damaligen Veröffentlichung hat die Substanz unbegreiflicher Weise die empirische Formel $C_9H_6N_2O$ — d. i. Hippenylisocyanat weniger H_2O — erhalten, während die darunter stehende Analyse die richtige Formel $C_9H_8N_2O_2$ ergibt.[3])

Zweckmäßig wird zur Darstellung von Hippenylisocyanat reines Hippurazid verwendet. Man krystallisiert das frisch bereitete, im Vakuum 24 Stunden lang getrocknete Hippurazid aus kochendem absolutem Äther um; es krystallisiert daraus in schönen, seideglänzenden Nadeln, welche sich beim Aufbewahren nicht verändern und bei 98° (Vorsicht!) schmelzen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 261 ff. (1895).
[2]) Das. [2] 50, 289 ff. (1894). [3]) Das. [2] 52, 265 (1895).

0,1299 g gaben bei 19° und 754 mm 31,4 ccm N.

	Ber. für $C_9H_8O_2N_4$ (204):	Gef.:
N	27,40	27,43 %.

Reines Hippurazid wird mit der 10fachen Menge trockenem Benzol auf dem Wasserbad erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung geht die Substanz in Lösung. Das entwickelte Gas trübte weder Barytwasser noch salpetersaures Silber. 2,0 g Hippurazid gaben, mit Benzol gekocht, im Verdrängungsapparat 260 ccm Gas bei 16° und 754 mm, entsprechend 14,62 % N; berechnet 13,73 % N. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird von etwaigen Spuren Dihippenylharnstoff (kaum zu vermeidende Feuchtigkeit) abfiltriert, die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und dann im Vakuumexsiccator weiter verdunstet. Das prächtig in langen, rechtwinkligen Tafeln auskrystallisierende Hippenylisocyanat wird von der letzten Mutterlauge abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Schmp. 96°. Bei schnellem Erhitzen kann der Schmelzpunkt bis 98° steigen. Ausbeute bis zu 94 %.

0,3317 g gaben 0,7455 g CO_2.
0,2603 g gaben bei 20° und 750 mm 37,3 ccm N.

	Ber. für $C_9H_8O_2N_2$ (176):	Gef.:
C	61,36	61,30 %
N	15,90	16,10 „.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

I. Durch Gefrierpunktserniedrigung:
0,1751 g gaben in 19,0 g Benzol 0,270° Erniedrigung.

II. Durch Siedepunktserhöhung:
1. 0,1926 g gaben in 18 g Benzol 0,158° Erhöhung.
2. 0,3777 g gaben in 18 g Benzol 0,275° Erhöhung.
3. 0,5324 g gaben in 18 g Benzol 0,368° Erhöhung.

M Ber. 176. Gef. I. 174 II. 1. 176 2. 199 3. 209.

Die Substanz ist also monomolekular, doch scheint sie sich bei zunehmender Konzentration zu polymerisieren.

Hippenylisocyanat wird auch durch Kochen von Hippurazid in reinem alkoholfreiem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Besonders beim Kochen mit letzterem tritt schnell äußerst lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Beim Abkühlen der Lösungsmittel krystallisiert das Isocyanat in prächtigen Nädelchen vom Schmp. 96° aus.

Hippenyläthylurethan, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$, aus Hippenylisocyanat.

Entsteht durch Addition von 1 Mol. Äthylalkohol. Hippenylcarbanil wird in wenig heißem absolutem Alkohol gelöst; aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich das bekannte[1]) Urethan in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 162° aus. Versucht man Hippenyläthylurethan zu destillieren, so tritt auch bei stark vermindertem Druck, nachdem einige Tropfen der unzersetzten Verbindung bei 162° übergegangen waren, schnell vollständige Zersetzung ein.

0,1569 g gaben bei 23° und 758 mm 17,7 ccm N.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):	Gef.:
N	12,61	12,62 %.

Löst man Hippenylisocyanat in Methylalkohol auf, so scheidet sich beim Eindunsten das prächtig krystallisierende Hippenylmethylurethan aus, welches bekanntlich[2]) denselben Schmelzpunkt wie das Äthylurethan aufweist.

Dihippenylharnstoff, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH)_2CO$, aus Hippenylisocyanat.

Hippenylisocyanat geht beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung in Dihippenylharnstoff über:

$$2\,C_6H_5.CO.NH.CH_2.N{:}CO + H_2O = (C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH)_2CO + CO_2$$

Isocyanat — Harnstoff.

2 g fein pulverisiertes Isocyanat wurden mit 100 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch mehrere Vorlagen mit Barytwasser geleitet. Nach Beendigung der Gasentwicklung ($^1/_2$ Stunde) wurde ein Luftstrom durch den Apparat getrieben:

Erhalten 1,084 g $BaCO_3$, entsprechend 12,08 % CO_2; berechnet 12,50 % CO_2.

Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich der bekannte[3]), schwer lösliche Harnstoff als weißes, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 246° fast in berechneter Menge aus.

0,2011 g gaben bei 24° und 757 mm 30,7 ccm N.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_3N_4$ (326):	Gef.:
N	17,17	16,97 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **52**, 266 (1895). [2]) Ebenda, S. 267.
[3]) Ebenda, S. 262.

In der eingeengten Mutterlauge finden sich geringe Mengen einer in Nädelchen vom Schmp. 130° krystallisierenden Substanz, welche sauer reagiert.

In der alten Arbeit habe ich eine Reihe von vorläufigen[1]) Versuchen über die Einwirkung sehr verschiedener Körper auf Hippurazid beschrieben, bei denen zunächst unter Abspaltung von Stickstoff, wie wir jetzt wissen, die Bildung von Hippenylisocyanat eintreten mußte. Die früheren Angaben sind nach dem folgenden auf Grund erneuter Versuche richtig zu stellen.

Salzsaures Hippenylisocyanat, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO, HCl$.

Die früheren, richtigen Angaben[2]) sind, wie folgt, zu ergänzen.

Hippurazid wird in trockenem Benzol gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht. In das klare Filtrat (von Spuren Harnstoff) wird unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Sofort scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der rasch abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen und über Kali im Vakuum getrocknet wird.

0,1205 g gaben bei 18,5° und 751 mm 14,2 ccm N.
0,2714 g gaben nach Carius 0,1794 g AgCl.

	Ber. für $C_9H_9O_2N_2Cl$ (212,5):	Gef.:
N	13,18	13,34 %
Cl	16,70	16,35 „ .

Salzsaures Hippenylisocyanat bildet feine, weiße Nädelchen, die bei 130° zu sintern beginnen, aber erst bei 174° sich unter Salzsäureabspaltung zersetzen. An der Luft ist das Salz beständig. In kaltem Wasser löst es sich leicht auf und kann vorsichtig daraus umkrystallisiert werden. Silbernitrat fällt schon in der Kälte große Mengen von Chlorsilber. Beim Erwärmen mit Wasser tritt unter Salzsäureabspaltung und Kohlensäureentwicklung Bildung von Dihippenylharnstoff ein.

Hippurazid und Brom.

Reines Hippurazid wurde in trockenem Äther gelöst, etwas Brom zugegeben und die Lösung in einer Kältemischung

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 268—271 (1895). [2]) Ebenda, S. 270.

stehen gelassen. Es krystallisierte das unveränderte Hippurazid aus. Hippurazid wurde mehrere Tage lang mit Brom in trockener ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb das unveränderte Hippurazid. Auch beim Kochen einer bromhaltigen ätherischen Hippurazidlösung wurde das Azid nicht angegriffen.

Hippurazid wurde in der Kälte in unverdünntes überschüssiges Brom eingetragen. Das Azid löste sich auf, krystallisierte aber beim Abdunsten des Broms im Exsiccator über Kali mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften wieder aus.

Reines Azid wurde in Chloroform gelöst und bei Gegenwart von Brom am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht. Beim Abdestillieren des Chloroforms ging auch der größte Teil des Broms mit über. Der ölige Rückstand wurde beim Erkalten fest. Er bestand aus unverändertem Azid, Isocyanat und Äthylurethan. Er wurde mit Wasser gekocht, worauf das Azid und das Isocyanat in Dihippenylharnstoff übergingen, während das Urethan in Lösung blieb. Letzteres schied sich aus dem Filtrat beim Einengen in den bekannten Nädelchen vom Schmp. 162° aus.

0,2144 g gaben bei 20° und 748 mm 24,2 ccm N.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):	Gef.:
N	12,61	12,83 %.

Brom wirkt also auf Hippurazid in Chloroformlösung nicht ein. Die beobachtete Urethanbildung rührte von dem Alkoholgehalt des käuflichen Chloroforms her.

Hippenylisocyanat und Brom.

Hippenylisocyanat wurde mit etwas Brom in Tetrachlorkohlenstoff bis zur Lösung erhitzt und dann mit Eis gekühlt. Es krystallisierte reines, bromfreies Isocyanat aus. Hippenylisocyanat krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff wie Chloroform in schönen Nädelchen vom Schmp. 98°, welche von denen des Azids nur durch ihre chemischen Eigenschaften zu unterscheiden sind.

0,3 g fein pulverisiertes Hippenylisocyanat wurde in ca. 0,5 g Brom (3 Mol) bei Eiskühlung eingetragen. Hierbei ging das Isocyanat in Lösung. Im Kaliexsiccator hinterblieb eine

hellgelb gefärbte Masse, welche nur wenig an Gewicht zugenommen hatte. Dieselbe löste sich fast völlig in Tetrachlorkohlenstoff. Aus diesem krystallisierte reines Hippenylisocyanat. Die im Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen minimalen Mengen gaben Bromreaktion und enthielten vielleicht von dem sonst nicht darstellbaren Hippenylisocyanatdibromid.

Jod greift Hippurazid oder Hippenylisocyanat, wie zu erwarten, noch weniger an, wie Brom.

Hippurazid bzw. Hippenylisocyanat und Jodäthyl.

Bei der Wiederholung der Versuche mit reinem Hippurazid ergab sich folgendes:

Reines Hippurazid wurde in frisch destilliertem Jodäthyl in der Wärme aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das Azid unverändert wieder aus. Reines Hippurazid wurde längere Zeit anhaltend mit Jodäthyl gekocht. Es bildete sich unter Stickstoffentwicklung Hippenylisocyanat.

Hippenylisocyanat wurde in Jodäthyl gelöst und circa $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte das Isocyanat unverändert wieder aus.

Hippenylisocyanat und Benzaldehyd.

Die Komponenten könnten sich nach der Gleichung

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.N{:}CO + CHO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO.CO.C_6H_5$$

zu Hippenylphenylglyoxalylamin vereinigen.

1,0 g Hippenylisocyanat und 0,75 g frisch destillierter Benzaldehyd ($1^1/_4$ Mol) wurden in 3 ccm Xylol unter ständigem Rühren über ganz kleiner Flamme erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Nach einiger Zeit wurde abgekühlt, das sich ausscheidende Produkt auf Ton abgepreßt, um es von Benzaldehyd zu befreien und hierauf mit Benzol aufgekocht. Ein großer Teil ging in Lösung und krystallisierte beim Eindunsten des Benzols wieder aus. Es war unverändertes Isocyanat vom Schmp. 96°. Der in Benzol unlösliche Teil zeigte einen Schmp. von ca. 240°. Er war in Alkohol und Wasser äußerst schwer löslich. Die Analyse ergab Dihippenylharnstoff.

0,0965 g gaben bei 17° und 745 mm 14,85 ccm N.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_3N_4$ (326):	Gef.:
N	17,17	17,42 %.

8,0 g Hippenylisocyanat wurden mit 5,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd (1 Mol = 4,82 g) versetzt und sehr vorsichtig über ganz kleiner leuchtender Flamme unter Schwenken zum Schmelzen gebracht. Hierauf wurde abgekühlt und eine Probe der auskrystallisierenden Substanz auf Ton abgepreßt und mit Benzol aufgekocht. Spuren von Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° blieben ungelöst zurück. Aus dem Benzol krystallisierte das unveränderte Isocyanat wieder aus. Die Hauptmenge der erhaltenen Substanz wurde nun vorsichtig weiter erwärmt. Es schien, als ob sie nicht mehr so leicht und bei so niedriger Temperatur in Lösung zu bringen war. Nach einiger Zeit wurde wieder gekühlt und eine Probe mit Benzol gekocht. Diese bestand wieder aus unverändertem Isocyanat und Spuren von Dihippenylharnstoff. Hierauf wurde vorsichtig stärker erhitzt, wobei die Masse allmählich gelbbraun und ohne Gasentwicklung wieder klar flüssig wurde. Beim Abkühlen behielt die Masse eine honigartige Konsistenz. Sie wurde mit 50 ccm trockenem Benzol erwärmt und warm abgesaugt. Zurück blieben 0,16 g Dihippenylharnstoff vom Schmelzpunkt 246°. Aus der erkalteten Benzollösung setzte sich ein halbfestes, klebriges Produkt ab, das auf Ton im Vakuum getrocknet wurde. Erhalten ca. 5 g. Das amorphe, gelbe Produkt ließ sich leicht pulverisieren und schmolz beim Kochen mit Wasser. Die Dämpfe rochen nach Benzaldehyd. In Alkohol löste sich das Produkt leicht. Beim Verdunsten blieb wieder eine harzige Masse zurück.

Als Derivat der Phenylglyoxylsäure hätte der Körper mit Phenylhydrazin eine Abscheidung liefern können.

0,5 g Substanz wurden in wenig wäßrigem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 2 Mol Phenylhydrazin in essigsaurer wäßriger Lösung versetzt. Es fiel nur das in Wasser unlösliche, ursprüngliche Produkt aus, welches durch Zugabe von etwas Alkohol wieder in Lösung zu bringen war. Die klare Lösung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad auf 40°—50° gehalten. Beim Abkühlen krystallisierten schöne,

weiße, seidenglänzende Blättchen aus, die sich aber nur als Benzalphenylhydrazon vom Schmp. 152° erwiesen.

Hippurazid und Benzaldehyd.

2,04 g ganz reines Hippurazid werden mit 1,6 g Benzaldehyd ($1^1/_2$ Mol) in 20 ccm trockenem Xylol langsam erhitzt. Es trat starke Gasentwicklung ein, während gleichzeitig die Substanz in Lösung ging. Hierauf wurde von wenig Dihippenylharnstoff abfiltriert und die Lösung noch einige Zeit lang zum Sieden erhitzt. Im Vakuum krystallisierte reines Hippenylisocyanat aus.

Auch bei der Einwirkung von Paraldehyd, Essigester, Essigsäureanhydrid und anderer Körper auf Hippurazid oder auf Hippenylisocyanat scheint die zugesetzte Substanz nur als indifferentes Medium zu dienen. Das Isocyanat entsteht oder bleibt vorhanden. Sind Spuren von Wasser oder Alkohol in den Medien, so bildet sich eine entsprechende Menge von Harnstoff oder Urethan.

Bei der Einwirkung von Benzamid auf Hippenylisocyanat bzw. Hippurazid erhält man dagegen das Anlagerungsprodukt, den Hippenylbenzoylharnstoff:

$$\underset{\text{Isocyanat}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO} + \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5.CO.NH_2} =$$

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH\diagdown\!\diagup CO.$$
$$C_6H_5.CO.NH\diagup$$

Hippenylbenzoylharnstoff,

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH\diagdown\!\diagup CO.$$
$$C_6H_5.CO.NH\diagup$$

I. Aus Hippenylisocyanat und Benzamid.

1. Versuch. Molekulare Mengen Isocyanat und Benzamid wurden ganz vorsichtig und unter ständigem Rühren mit einem Glasstab über kleiner Flamme erhitzt. Die Masse begann zu sintern und zu schmelzen, wobei leichte Gasentwicklung nicht zu vermeiden war. Nach einigen Minuten wurde die Masse erstarren gelassen (Geruch nach Benzonitril) und dann mit wenig Benzol in der Wärme aufgeschlämmt. Nach

dem Erkalten wurde filtriert und das Produkt aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Schmp. 221°.

2. Versuch. 1,056 g Hippenylisocyanat und 0,726 g Benzamid (molekulare Mengen) wurden innig verrieben und im Erlenmeyerkölbchen mit 10 ccm reinem Xylol versetzt. Hierauf wurde ganz allmählich unter ständigem Schütteln auf einer Asbestplatte erwärmt: Die Substanz ging in Lösung. Alsbald schied sich aber ein gallertartiger Körper aus. Es wurde noch etwas Benzol zugegeben, nach 5 Minuten weiterem Kochen erkalten gelassen und das Produkt abgesaugt. Dasselbe zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 221°.

0,088 g gaben bei 17° und 753 mm 11,6 ccm N.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):	Gef.:
N	14,14	14,98 %.

II. Aus Hippurazid und Benzamid.

1,02 g reines Hippurazid wurden mit 0,605 g Benzamid (1 Mol) vorsichtig verrieben und mit 6 ccm Xylol langsam bis zum Kochen erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging die Masse in Lösung; letztere blieb beim weiteren Kochen klar. Beim Abkühlen fiel ein Körper aus, der beim Erwärmen sich wieder völlig auflöste. Erst beim längeren Stehen in der Kälte bildete sich eine Substanz, die beim Erhitzen nicht mehr in Lösung zu bringen war. Nach einigen Tagen wurde filtriert. Erhalten: 1,1 g. Schmp. der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz 221°.

0,1130 g gaben bei 19° und 740 mm 14,5 ccm N.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):	Gef.:
N	14,14	14,29 %.

Leichter noch als Benzamid lagern sich Aminosäureester an Hippenylisocyanat an. Über diese Untersuchungen wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.[1])

---

[1]) Vergl. auch William Zimmerli: „Über die Anlagerung von Asparaginsäureester an Hippenylcarbanil und p-Bromhippenylcarbanil". Inaug.-Diss. Heidelberg, 1912. (Druck von Klohe & Silber).

p-Bromhippenylisocyanat, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.N:CO$.

Herr Heil[1]) hat auf meine Veranlassung im hiesigen Institut das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure dargestellt und untersucht.

12 g rohes p-Bromhippurazid, wie Hippurazid aus dem Hydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$ (Nadeln vom Schmp. 226°), dargestellt[2]), werden in ca. 120 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, von etwaigem Rückstand abfiltriert und mit ca. 180 ccm Ligroin versetzt. Das Azid fällt in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln von demselben Schmp. 98°, wie das Hippurazid selbst, aus, die in kaltem Chloroform leicht, in heißem Äther schwerer löslich sind, als Hippurazid. Beim raschen Erhitzen verpufft es.

0,1292 g gaben bei 15° und 742 mm 22,4 ccm N.

	Ber. für $C_9H_7O_2N_4Br$ (283):	Gef.:
N	19,79	19,71 %.

Reines p-Bromhippurazid löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nicht leicht auf und zeigt auch nicht die für die natronalkalische Lösung des Hippurazids so charakteristische, vorübergehende blaue Fluorescenz.

p-Bromhippenylisocyanat wird durch längeres Kochen des Azids mit trockenem Benzol, Filtrieren und Eindunsten im Vakuum gewonnen. Es krystallisiert in breiten Nadeln vom Schmp. 114°.

0,2027 g gaben bei 16° und 763 mm 19,5 ccm N.

	Ber. für $C_9H_7O_2N_2Br$ (255):	Gef.:
N	10,98	11,19 %.

Aus dem Isocyanat wurden durch Umkrystallisieren aus Äthyl- bzw. Methylalkohol die schön krystallisierenden Urethane bereitet vom Schmp. 174°, bzw. 214°, welche dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Azid dargestellten Urethane, besaßen.[3])

Salzsaures p-Bromhippenylisocyanat, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.N:CO, HCl$.

Entsteht, wenn man in die filtrierte, trockene Lösung des Isocyanats in warmem Benzol Salzsäuregas einleitet als weißer

[1]) Heinrich Heil: „Über das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure". Inaug.-Diss. Heidelberg, 1911. (Druck von K. Rössler).
[2]) Ebenda, S. 21. [3]) Ebenda, S. 26—28.

Krystallbrei, der abgesaugt und über Kali getrocknet wird. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 235°.

0,2000 g gaben bei 15° und 750 mm 16,7 ccm N.

	Ber. für $C_9H_8O_2N_2BrCl$ (291,5):	Gef.:
N	9,62	9,70 %.

Verhalten des Hippurazids gegen Wasser.

Während die bisher untersuchten einfachen Säureazide wie Benzazid durch reines Wasser in der Hitze glatt in den betreffenden Harnstoff unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure in der bekannten Weise übergehen und dementsprechend Stickstoffwasserstoff höchstens in Spuren auftritt, weist die Zersetzung von Hippurazid mit Wasser mehrere nebeneinander und ineinander verlaufende Reaktionen auf. Diese Reaktionen sind bei meinen früheren Versuchen über die Zersetzung des Hippurazids mit Wasser nur teilweise richtig erkannt worden. Im nachfolgenden werden diese alten Beobachtungen[1]) nunmehr klargelegt.

Zunächst habe ich das Verhalten des Benzazids gegen Wasser noch einmal untersucht und die oben angegebene, einzige Reaktion feststellen können. Bei dieser Gelegenheit möchte ich zunächst nochmals darauf aufmerksam machen, daß die Behandlung eines Säureazids mit heißem Wasser, namentlich wenn dasselbe geschmolzen auf dem Wasser zunächst schwimmt und nur allmählich damit zur Reaktion gelangt, eine der gefährlichsten Operationen ist, selbst wenn sie nur mit Decigrammen von Substanz ausgeführt wird. Das gilt für die aromatischen und fast noch mehr für die Fettsäureazide. Beide sind in Wasser zunächst unlöslich, und die überhitzte Substanz gelangt zur Reaktion. Tritt aber eine Explosion ein, so werden die Gefäße jedesmal vollständig zerschmettert. In sehr gefährlichen Fällen kann man mit Vorteil so verfahren, daß man ganz kleine Mengen Substanz in Reagensgläser verteilt, mit warmem Wasser übergießt und zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Hauptgasentwicklung zu Ende geht. Dann erst wird am Rückflußkühler gekocht.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 52, 262—264 (1895).

Benzazid und Wasser.

10 g reines Benzazid vom Schmp. 30° wurden ganz allmählich in $^1/_2$ Liter reines warmes Wasser unter ständigem Umschütteln eingetragen. Hierauf wurde ganz langsam auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Umschütteln weiter erwärmt. Die durch Silberlösung geleiteten Gase gaben keine Abscheidung von Stickstoffsilber. Erst nach 5 Stunden war die Gasentwicklung beendet. Der nach dem Abkühlen abfiltrierte Niederschlag bestand aus 6,6 g reinem Carbanilid vom Schmp. 235° (ber. 7,2 g). Das Filtrat reagierte neutral, eine Probe gab mit Silbernitrat eine leichte Opalescenz, und dementsprechend konnten aus einer zweiten Probe minimale Spuren von Stickstoffwasserstoff abdestilliert werden. Aus dem eingeengten Gesamtfiltrat schied sich nochmals etwas Carbanilid aus.

Kocht man eine kleine Menge Benzazid mit reinem Wasser im Reagensglas, so kann keine Spur Stickstoffwasserstoff wahrgenommen werden.

Hippurazid und Wasser.

Destilliert man Hippurazid mit Wasser, so entweicht zunächst nur Kohlensäure und Stickstoff, erst nach geraumer Zeit beginnen die Dämpfe lebhaft sauer zu reagieren: Es geht freier Stickstoffwasserstoff über. Dann nimmt die saure Reaktion wieder ab; trotzdem gibt das Destillat mit Silberlösung reichlich Stickstoffsilber: Es enthält nunmehr Stickstoffammonium, das allmählich und anhaltend übergetrieben wird. Die Gefahr bei der Zersetzung des Hippurazids mit Wasser scheint geringer zu sein, wie beim Benzazid; die Nädelchen bedecken staubig die Oberfläche des Wassers und müssen durch Umschütteln in Suspension erhalten werden. Das Hippurazid verpuffte dabei niemals — auch in trockenem Zustande zersetzt es sich ja ohne Detonation; p-Bromhippurazid dagegen verzischte beim Aufwerfen auf heißes Wasser.

Bestimmung des Stickstoffs und der Kohlensäure bei der Zersetzung des Hippurazids mit Wasser.

2 g reines Hippurazid wurden mit 200 ccm reinem Wasser gekocht, das entweichende Gas durch Barytwasser geleitet und dann im Ver-

drängungsapparat über Wasser aufgefangen. Erhalten wurden 1,339 g $BaCO_3$ und 195 ccm N bei 22° und 759 mm.

Hauptversuch.

20 g ganz reines, aus Äther umkrystallisiertes Hippurazid werden in $1^1/_2$ Liter reinem destilliertem Wasser ganz allmählich unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Das zunächst in feinen Nädelchen in der Flüssigkeit suspendierte Azid löst sich beim Erwärmen teilweise auf. Alsbald beginnt lebhafte, fast stürmische Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Gleichzeitig tritt unter etwas Gelbfärbung Trübung der Flüssigkeit ein. Diese Trübung verdichtet sich zu Flocken, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Nach 2 Stunden ist die Gasentwicklung völlig beendigt. Der Niederschlag wird von der siedend heißen Flüssigkeit abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Der so erhaltene Körper ist der erwartete

Dihippenylharnstoff, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \end{matrix}\!\!>\!CO$,

Schmp. 246°. Ausbeute: 7,0 g, entsprechend 44 %.

0,1618 g gaben bei 20° und 749 mm 24,3 ccm N.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_3N_4$ (326):	Gef.:
N	17,18	17,17 %.

0,5 g Dihippenylharnstoff wurden $2^1/_2$ Stunden lang mit reinem Wasser in einer Bombe auf 120° erhitzt. Die Substanz wurde hierbei nicht angegriffen. Aus dem Filtrat schied sich beim Einengen nichts aus.

Das heiße Filtrat vom Dihippenylharnstoff scheidet beim Kühlen ein leicht gelblich gefärbtes Produkt in Form feiner, seidenglänzender Nädelchen vom Schmp. 234° aus. Dieser Körper stellt nach der empirischen Zusammensetzung und der Hydrolyse das bisher noch nicht bekannte

Benzoylhippurylmethylendiamin,

$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2$

dar.

Erhalten: 1,5 g. Die Farbe des umkrystallisierten Körpers

ist rein weiß; er ist in der Hitze löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in diesen Medien in der Kälte, sowie in Äther und Benzol.

I. 0,2148 g gaben 0,5024 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.
0,1209 g gaben bei 26° und 747 mm 15,6 ccm N.

II. 0,2506 g 2 mal umkrystallisierte Substanz gaben 0,5944 g CO_2 und 0,1178 g H_2O.
0,1715 g gaben bei 22° und 750 mm 21,5 ccm N.

III. 0,2468 g 3 mal umkrystallisierte Substanz gaben 0,5847 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.
0,1585 g gaben bei 20° und 749 mm 19,8 ccm N.

IV. 0,2021 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.
0,1951 g gaben bei 22° und 754 mm 24,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N_3$ (311):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	65,59	63,79	64,69	64,61	65,27 %
H	5,47	5,87	5,26	5,49	6,01 „
N	13,51	13,99	13,93	14,00	13,76 „ .

Die Substanz ist schwer verbrennlich: Von den obigen Analysen wurde I mit Kupferoxyd, die übrigen dagegen mit Bleichromat ausgeführt.

Benzoylhippurylmethylendiamin zerfällt bei der Hydrolyse nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO\ NH \end{matrix}\Big\rangle CH_2 + 4\,H_2O =$$
$$2\,C_6H_5.COOH + NH_2.CH_2.COOH + 2\,NH_3 + CH_2O$$

in Benzoesäure (2 Mol.), Glykokoll (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.).

Gegen reines Wasser ist Benzoylhippurylmethylendiamin äußerst beständig:

2 g Substanz wurden in ca. 600 ccm reinem Wasser suspendiert und 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht fast völlig in Lösung. Das heiße Filtrat scheidet beim Abkühlen die ursprüngliche Substanz in glänzenden Nadeln vom Schmp. 234° unverändert wieder aus. Der nichtgelöste Teil (Schmp. 234°) kann in sehr viel heißem Wasser ebenfalls gelöst werden. Wird das gesamte neutral reagierende geruchlose Filtrat eingedampft, so scheidet sich nur noch eine geringe Menge der unveränderten Substanz vom Schmelzpunkt 234° aus.

Benzoylhippurylmethylendiamin wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es tritt starker Formaldehydgeruch auf. Macht man hierauf mit Natronlauge alkalisch, so entweicht viel Ammoniak.

0,27 g wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe ist kein Druck vorhanden. Formaldehydgeruch kann bei Gegenwart der starken Salzsäure nicht wahrgenommen werden. Der Inhalt bildet eine weiße, krystallinische Masse, die sich beim Verdünnen mit Wasser löst. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert. Aus dem Äther krystallisierten beim Eindunsten 0,2 g Benzoesäure vom Schmp. 122° aus. Die salzsaure wäßrige Lösung hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, der aus Glykokollchlorhydrat und Salmiak bestand. Beim Kochen des Gemisches mit absolutem Alkohol unter Einleiten von Salzsäuregas blieb der Salmiak ungelöst zurück und konnte als solcher indentifiziert werden, während das salzsaure Glykokoll als Estersalz in Lösung ging. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und vorsichtig diazotiert. Der in den Äther gehende gelbe Diazoessigester konnte an seinem charakteristischen Geruch, sowie durch die Jod-Diazoreaktion[1]) mit Sicherheit erkannt werden.

Stickstoffwasserstoff und Stickstoffammonium.

Nachdem vom Benzoylhippurylmethylendiamin abfiltriert war, zeigte das schwach saure Filtrat die Reaktionen des Stickstoffwasserstoffs. Beim Abdestillieren ging anfangs freie Stickstoffwasserstoffsäure über. Schnell nahm aber die saure Reaktion des Destillates ab, indem nunmehr neutrales Stickstoffammonium von den Wasserdämpfen mitgeführt wurde. Letzteres läßt sich nur langsam übertreiben; minimale Mengen zeigten sich noch beim Einengen der Flüssigkeit bis auf ca. 300 ccm.

Zum Vergleich wurde folgender Versuch angestellt:

Das Gesamtdestillat wurde zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffwasserstoffs und des Ammoniaks mit 2,15 g reiner Natronlauge versetzt und destilliert. Das übergehende Ammoniak wurde in verdünnter

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 396 (1888).

Salzsäure aufgefangen, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand gewogen. Erhalten: 0,9 g Chlorammonium.

Die alkalische Stickstoffnatriumlösung wurde nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Stickstoffwasserstoff abdestilliert und das Destillat nach dem Neutralisieren mit Natronlauge (Indikator: Phenolphtalein) zur Trockene verdampft. Erhalten: 1,45 g Natriumazid.

Verhalten des Stickstoffammoniums in wäßriger Lösung.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Stickstoffammonium reagiert auf Lackmuspapier alkalisch. 0,25 g reines Stickstoffammonium wurden in ½ Liter Wasser gelöst und destilliert. Zuerst geht Stickstoffwasserstoff über. Das Destillat (40 ccm) reagiert namentlich in den ersten Anteilen stark sauer und gibt mit Natron kein Ammoniak. Hierauf verliert sich schnell die saure Reaktion, das Destillat wird neutral und enthält nur Stickstoffammonium. Nachdem 450 ccm abdestilliert waren, war im Rückstand immer noch Stickstoffammonium vorhanden. Noch zweimal wurden je 100 ccm Wasser zugesetzt und wieder abdestilliert, selbst dann gab das Destillat auf Zusatz von Silber noch eine minimale Trübung.

Formaldehyd. Die von Stickstoffwasserstoff und Stickstoffammonium durch Abdestillieren befreiten 300 ccm Restflüssigkeit wurden bis auf ca. 150 ccm weiter eingeengt. Das Destillat, sowie die eingeengte Flüssigkeit rochen nunmehr unverkennbar nach Formaldehyd und zeigten dementsprechend Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung. Die Flüssigkeit färbte ferner fuchsinschweflige Säure beim Stehen intensiv rot. Stickstoffwasserstoff allein zeigt diese Reaktion nicht.

Benzamid und Benzoesäure. Die eingedampfte, nunmehr gelbliche Flüssigkeit, welche die saure Reaktion beibehalten hatte, wurde abgekühlt. Es krystallisierte eine Substanz (1,4 g) vom Schmp. 120°—125° aus. Dieselbe bestand aus Benzamid und etwas freier Benzoesäure. Letztere läßt sich mit wenig verdünnter, kalter Sodalösung ausschütteln und scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder aus. Smp. 121°.

Das Filtrat von Benzamid und Benzoesäure wurde weiter auf 100 ccm eingeengt. Nunmehr krystallisierten bei Eiskühlung weiße, benzoesäurefreie Nädelchen (2,1 g) vom Schmp. 127° aus. Erhalten insgesamt 3,5 g Benzamid.

0,1347 g gaben bei 22° und 754 mm 14,2 ccm N.

	Ber. für C_7H_7ON (121):	Gef.:
N	11,57	11,78 %

Saures hippursaures Ammonium, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH)_2, NH_3$.

Nachdem das Benzamid abgesaugt war und die Flüssigkeit noch einige Zeit lang im Vakuumexsiccator gestanden hatte, restierte schließlich ein gelbes, öliges Prodnkt, durch-

setzt von weißen Blättchen. Diese waren in kaltem Alkohol schwer löslich und zeigten den Schmp. 163°. Erhalten 0,4 g. Die ölige Masse löste sich in Alkohol auf. Aus dieser Lösung fällte Äther einen etwas gelblich gefärbten Körper vom Schmp. 163° (1,7 g), der sich als identisch mit den zuerst auskrystallisierten Blättchen erwies. Dieser Körper war in Wasser sehr leicht löslich, reagierte sauer und entwickelte beim Kochen mit Natronlauge, sowie beim Schmelzen für sich Ammoniak; verdünnte Schwefelsäure schied aus seiner wäßrigen Lösung Hippursäure (Schmp. 187°) ab. Erhalten 2,1 g. Diese Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem schon von Schwarz[1]) beschriebenen sogenannten sauren hippursauren Ammonium überein.

Dibenzoylmethylendiamin, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2$.

In der wäßrigen Flüssigkeit von der Zersetzung des Hippurazids wurde Benzoylhippurylmethylendiamin aufgefunden und isoliert. Es zeigte sich, daß auch freies Methylendiamin in der Lösung sich befindet.

In einem besonderen Versuche wurden deshalb 20 g reines Hippurazid mit 1200 ccm reinem Wasser, wie oben angegeben, auf dem Wasserbade zersetzt. 6,7 g Dihippenylharnstoff wurden heiß abfiltriert und aus dem erkalteten Filtrat 1,5 g Benzoylhippurylmethylendiamin abgeschieden. Das Filtrat von letzterem wurde nun deutlich alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid kräftig geschüttelt. Hierbei schied sich ein etwas klebriger, weißer Körper aus, welcher von heißem Alkohol klar gelöst ward. Aus dieser Lösung krystallisierten beim Eindunsten im Vakuum weiße, glänzende Nädelchen vom Schmp. 218°. Die Substanz wird durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht angegriffen und ist auch gegen verdünnte Schwefelsäure äußerst beständig; beim längeren Kochen damit entweicht Formaldehyd, und die saure Lösung entwickelt darnach mit Natronlauge Ammoniak. Erhalten 0,5 g. Dieser Körper ist das schon lange bekannte, aus Methylendiamin zuerst von Einhorn[2]) dargestellte Dibenzoylmethylendiamin.

[1]) Ann. Chem. 54, 37 (1845). [2]) Daselbst 343, 306 (1905).

0,1423 g gaben bei 22,5° und 759 mm 14,0 ccm N.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (255):	Gef.
N	11,02	11,04 %

Die Vermutung lag nahe, daß außer dem durch Benzoylchlorid isolierten Diaminomethan noch weitere Mengen der freien Base ursprünglich vorhanden gewesen sein könnten, welche bei dem anhaltenden Abdestillieren der großen Flüssigkeitsmenge mit dem Stickstoffammonium vielleicht übergegangen wären.

Es wurden deshalb 10 g Hippurazid noch einmal, wie angegeben, mit Wasser zersetzt. Dihippenylharnstoff (4 g) und Benzoylhippurylmethylendiamin (0,7 g) wurden abfiltriert und hierauf durch die Lösung ein Wasserdampfstrom getrieben. Anfänglich destillierte nur Stickstoffwasserstoff über, hierauf Stickstoffammon ohne Beimengungen von Methylendiamin oder Formaldehyd. Denn die Destillate gaben weder mit Benzoylchlorid und Natron einen Niederschlag, noch reduzierten sie ammoniakalische Silbernitratlösung. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf geteilt und die eine Hälfte unter Zusatz von Natronlauge mit Benzoylchlorid ausgeschüttelt: Es wurde Dibenzoylmethylendiamin vom Schmp. 218° erhalten. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wurde weiter destilliert: Stickstoffammon ging über und schließlich auch etwas Formaldehyd. Nun wurde Natronlauge zugegeben und wieder weiter destilliert: Viel Ammoniak ging über, das Destillat gab starke Silberreduktion. Die beiden Destillate der zweiten Hälfte der Flüssigkeit wurden nun mit Benzoylchlorid und Natron geschüttelt. Es entstand zwar eine schwache Trübung, aber die daraus beim Stehen abgeschiedene geringe Menge Substanz zeigte einen niedrigen, unklaren Schmelzpunkt. Methylendiamin kann also aus neutraler oder alkalischer Flüssigkeit nicht unzersetzt überdestilliert werden.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß bei der Zersetzung von Hippurazid durch Wasser außer dem erwarteten Dihippenylharnstoff,

$$\underset{\text{Azid}}{2\,C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3} + H_2O =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \end{matrix}\right\rangle \underset{\text{Harnstoff}}{CO} + CO_2 + 2N_2,$$

neben Kohlensäure und Stickstoff noch folgende Verbindungen erhalten werden: Benzoylhippurylmethylendiamin,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2,$$

Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, Benzoesäure, $C_6H_5.COOH$, Methylendiamin, $NH_2.CH_2.NH_2$, saures hippursaures Ammon, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH)_2NH_3$, ferner Formaldehyd, H.CHO, Stickstoffammonium, $N_3.NH_4$, und freier Stickstoffwasserstoff, N_3H.

Die Bildung dieser Körper läßt sich ungezwungen erklären, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Hippurazid zwei Reaktionen verlaufen können: Die Umlagerungsreaktion unter Stickstoffentwicklung und Bildung der hypothetischen Hippenylcarbaminsäure,

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3} + H_2O = \underset{\text{Carbaminsäure}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.COOH} + N_2,$$

und die Verseifungsreaktion unter Stickstoffwasserstoffbildung, bei der Hippursäure entsteht bzw. deren Radikal $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO)'$ substituierend eintritt.

Neben der Hauptreaktion, bei der die hypothetische Carbaminsäure den Dihippenylharnstoff bildet,

I. $$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.COOH \\ + C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.COOH \\ \text{2 Mol. Carbaminsäure} \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH \\ \text{Harnstoff} \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O,$$

entsteht aus 1 Mol. Carbaminsäure unter Kohlensäureabspaltung das freie Benzoylmethylendiamin (Hippenylamin):

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.COOH = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH_2 + CO_2.$$

Das freie Benzoylmethylendiamin tritt nicht als solches auf. Zunächst findet es noch unverändertes Hippurazid und kondensiert sich mit demselben zu Benzoylhippurylmethylendiamin unter Austritt von Stickstoffwasserstoff:

II. $$\begin{matrix} \underset{\text{Benzoylmethylendiamin}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH_2} = \\ + \underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3} \end{matrix} \quad \underset{\text{Benzoylhippuryl-methylendiamin.}}{\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2} + N_3H.$$

Ich erinnere daran, daß beim Kochen von Hippurazid mit Wasser erst nach einiger Zeit Stickstoffwasserstoff auftritt.

Das hypothetische Benzoylmethylendiamin erleidet aber auch für sich hydrolytische Zersetzungen. Die Hauptreaktion verläuft dabei merkwürdigerweise unter Bildung reichlicher Mengen von Benzamid,

III a. $C_6H_5.CO.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{|}}CH_2.NH_2 + H_2O =$

hyp. Benzoylmethylendiamin

$C_6H_5.CO.NH_2 + [HO.CH_2.NH_2] + H.CHO + NH_3,$

Benzamid hyp. Oxyamin

während das daneben entstehende Oxyamin naturgemäß in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt. Das gebildete Ammoniak verbindet sich mit dem nach der vorhergehenden Gleichung entstehenden Stickstoffwasserstoff zu Stickstoffammonium:

$$N_3H + NH_3 = N_3.NH_4.$$

Man findet bei der Reaktion aber auch in kleinen Mengen freies Methylendiamin, das durch Zusatz von Benzoylchlorid als Dibenzoyldiaminomethan,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\Big\rangle CH_2,$$

isoliert wurde. Das Benzoylmethylendiamin wird daher auch nach der Gleichung,

III b. $C_6H_5.CO.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{|}}NH.CH_2.NH_2 + H_2O = C_6H_5.COOH + NH_2.CH_2.NH_2,$

hyp. Benzoylmethylendiamin Benzoesäure Methylendiamin

zu Benzoesäure und Methylendiamin hydrolysiert. Natürlich kann Methylendiamin hierbei auch weiter in Ammoniak und Formaldehyd zerfallen:

$$NH_2.CH_2.NH_2 + H_2O = NH_3 + H.CHO + NH_3.$$

Man kann wohl annehmen, daß der Anstoß zu diesen hydrolytischen Reaktionen durch die Anwesenheit von Säure gegeben wird: Die gekochte Lösung des Hippurazids reagiert sauer; es ist Stickstoffwasserstoff, aber auch Benzoesäure und Hippursäure vorhanden.

Letztere entsteht durch Verseifung von Hippurazid, und zwar naturgemäß unter dem Einfluß des vorhandenen Ammoniaks; so bildet sich die sehr beträchtliche Menge des

sauren hippursauren Ammoniums, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH)_2NH_3$, dessen Entstehung man sich nach der Gleichung,

IV. $2\,C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O =$
2 Mol. Azid
$(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH)_2NH_3 + N_3.NH_4 + N_3H$,
saures hippurs. Ammonium

denken kann.

Die aus 20 g Hippurazid durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Mengen dieser verschiedenen Substanzen und deren Verhältnis zu einander entsprechen in der Tat dem Verlauf der angegebenen Reaktionen. Es wurden erhalten:

Bei der Reaktion	I	7 g	Dihippenylharnstoff.
„ „ „	II	1,5 g	Benzoylhippurylmethylendiamin.
„ „ „	III a	3,5 g	Benzamid.
„ „ „	IV	2,1 g	saures hippursaures Ammon.
Ferner bei der Reaktion (Zusatz von Benzoylchlorid)	III b	0,5 g	Dibenzoyldiaminomethan.
Und bei derselben Reaktion		etwas	Benzoesäure.

Berechnet man die bei den einzelnen Reaktionen gefundenen Mengen Substanz auf die Menge Hippurazid, aus der sie hervorgegangen sind, so ergibt sich folgendes Bild:

Die nach	I	erhalt.	7 g	Dihippenylharnstoff	sind hervorgeg. aus	8,8 g	Azid
„ „	II	„	1,5 g	Benzoylhippurylmethylendiamin	„ „ „	2,0 g	„
„ „	III a	„	3,5 g	Benzamid	„ „ „	5,9 g	„
„ „	IV	„	2,1 g	saures hippursaures Ammon	„ „ „	2,3 g	„
„ „	III b	„	0,5 g	Dibenzoyldiaminomethan	„ „ „	0,4 g	„
„ „	„	„		Benzoesäure		—	
						19,4 g	Azid

Von den 8,8 g Azid, welche zur Reaktion I Verwendung finden, ist die gesamte Menge unter Stickstoffentwicklung zersetzt worden. Von den 2 g Azid in der Reaktion II zerfällt nur die Hälfte unter Stickstoffentwicklung, die andere Hälfte gibt Stickstoffwasserstoff; von den 6,3 g Azid der Reaktionen III a und b liefert dagegen die ganze Menge wieder nur Stickstoff. Von den 2,3 g Azid der Reaktion IV wird überhaupt kein gasförmiger Stickstoff, sondern nur Stickstoffwasserstoff abgespalten.

Von den angewandten 20 g Hippurazid müssen also 16,1 g unter Stickstoffentwicklung zersetzt worden sein. Bei dem zu

Anfang angegebenen Versuch wurden 2 g Azid mit Wasser zersetzt; auf 20 g Azid berechnet wurden also erhalten:

13,39 g $BaCO_3$ und 1950 ccm N bei 22° und 759 mm.

Ber. N 2,21 g Gef. N 2,20 g.

Je 1 Mol. Kohlensäure ist entstanden nach der Reaktion I aus 4,4 g, nach der Reaktion II aus 1 g, nach der Reaktion III a aus 5,9 g und nach der Reaktion III b aus 0,4 g, insgesamt aus 11,7 g Azid.

Ber. CO_2 2,52 g Gef. CO_2 3,01 g.

Der gefundene Überschuß an Kohlensäure ist vielleicht dadurch zu erklären, daß ein Teil des nach Reaktion III a aus 5,9 g Azid entstehenden Formaldehyds (0,87 g) in Kohlensäure übergeht.

Außerdem wurden noch isoliert 1,45 g Stickstoffnatrium und 0,9 g Salmiak. Ersteres entsteht nach Gleichung II aus 1,0 g Azid und nach Gleichung IV aus 2,3 g Azid, in Summa aus 3,3 g Azid. Die gefundenen 0,9 g Salmiak stammen aus Stickstoffammonium her, dazu kommen noch 0,3 g, entsprechend der erhaltenen Menge des sauren hippursauren Ammons (2,1 g). Ein genaues Resultat ist bei den gefundenen Mengen Stickstoffnatrium und Salmiak nicht zu erwarten, aber auch hier ergeben sich noch annähernde Zahlen: Etwas zu viel Stickstoffwasserstoff, etwas zu wenig Ammoniak.

Zersetzung des Hippurazids durch Wasser bei Gegenwart von Alkohol.

I. Versuch. 3,0 g umkrystallisiertes Hippurazid können in 70 ccm frisch destilliertem, ganz absolutem Alkohol in der Kälte gelöst werden. Hierzu wurden 35 ccm Wasser gegeben, so daß eine ca. 67 prozent. alkoholische Lösung entstand. Diese wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Es trat alsbald starke Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff ein. Stickstoffwasserstoff konnte nur in äußerst geringen Spuren nachgewiesen werden. Nach ca. 15 Minuten war die Reaktion schon beendigt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich weiß krystallinisch reiner Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° ab. Aus dem eingeengten Filtrat fiel beim Eindunsten im Vakuumexsiccator noch eine weitere Menge Harnstoff aus. Wurde nun weiter eingeengt, so krystallisierte in schönen, seidenglänzenden Nädelchen Hippenyläthylurethan vom Schmp. 162° [1]) aus. Die Mutterlauge hinterließ, zur Trockene verdampft, noch Spuren

[1]) Dies Journ. [2] 52, 266 (1895).

von Harnstoff und Urethan, welch letztere durch Wiederaufnahme mit kaltem Alkohol vom unlöslichen Harnstoff getrennt werden konnten.

Erhalten: 1,04 g Dihippenylharnstoff, d. i. 43 % der Theorie, und 1,2 g Hippenyläthylurethan.

Eine Probe des eingeengten Filtrats vom Harnstoff wurde mit Benzoylchlorid und Natron behandelt: Dibenzoylmethylendiamin wurde nicht erhalten. Auch waren in der Mutterlauge nur ganz geringe Spuren von Stickstoffammon nachzuweisen. Nebenreaktionen treten also hier nicht ein.

II. Versuch. 3,0 g Hippurazid wurden in 70 ccm kaltem, ganz absolutem Alkohol gelöst und 7,0 ccm Wasser zugegeben. Die 91 prozent. alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade gekocht, bis kein Gas mehr entwich. Stickstoffwasserstoff oder Stickstoffammon waren nicht nachzuweisen. Während des Kochens schied sich Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° aus, dessen Menge sich beim Abkühlen nach Beendigung der Reaktion noch vermehrte.

Erhalten: 0,63 g, d. i. 26 % der theoretischen Menge.

Das Filtrat wurde eingeengt und 1,9 g reines Hippenyläthylurethan in schönen Nadeln vom Schmp. 162° erhalten.

III. Versuch. Hippurazid und völlig wasserfreier Alkohol lieferten natürlich ausschließlich Hippenyläthylurethan. Der sich bei der Reaktion entwickelnde Stickstoff ist nur mit ganz minimalen Spuren von Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff vermengt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß bei der Zersetzung des Hippurazids mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser der Alkohol stets die entsprechende Menge Urethan bildet; andererseits aber findet man, daß hier aus Azid und Wasser nur in der normalen Weise Harnstoff entsteht, die unter der Einwirkung von reinem Wasser auftretenden Nebenreaktionen dagegen so gut wie vollständig fehlen.

p-Bromhippurazid und Wasser.

2 g p-Bromhippurazid wurden sehr vorsichtig in kleinen Mengen in 200 ccm heißes Wasser eingetragen und gekocht. Kohlensäure und Stickstoff entwichen, ohne daß augenscheinlich eine wesentliche Lösung eintrat. Das heiß abfiltrierte Produkt bestand aus 1,3 g = 76,4 % der Theorie reinem p-Bromdihippenylharnstoff von den angegebenen Eigenschaften.[1]) Aus dem heißen Filtrat schied sich kein p-Brombenzoyl-p-Bromhippurylmethylendiamin aus, wie man nach Analogie mit der beschriebenen Zersetzung des Hippurazids durch Wasser hätte erwarten sollen. Es entstanden vielmehr

[1]) Heil, Inaug.-Diss., Heidelberg, 1911, S. 26.

beim Abkühlen nur weitere Spuren von Harnstoff. Beim Abdestillieren des Filtrates ging wieder zuerst Stickstoffwasserstoff, dann Stickstoffammonium über, die, wie bei dem beschriebenen Versuch mit Hippurazid, charakterisiert und identifiziert wurden; schließlich zeigte sich auch deutlich Formaldehyd im Destillat. Aus dem bis auf ca. $^1/_3$ abgedampften Kolbeninhalt krystallisierte im Exsiccator das bekannte p-Brombenzamid in schönen Nadeln vom Schmp. 189° aus. Das völlig eingedunstete Filtrat hinterließ beim Anreiben mit Sodalösung noch etwas p-Brombenzamid; aus der abfiltrierten Sodalösung fiel beim Ansäuern p-Bromhippursäure vom Schmp. 152° aus, unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol.

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, verläuft die Zersetzung des p-Bromhippurazids mit Wasser viel einheitlicher, als die des Hippurazids. Es entsteht sehr viel mehr Harnstoff.

Für die ausgezeichnete experimentelle Unterstützung bei vorstehenden Untersuchungen sage ich meinem damaligen Assistenten, Herrn Dr. Eugen Rimele, auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, März 1910.

Über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion und Phenymethylpyrazolon-1,3,5;

von

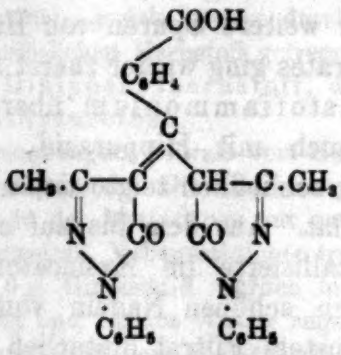
G. Rohde und **M. Tenzer.**

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

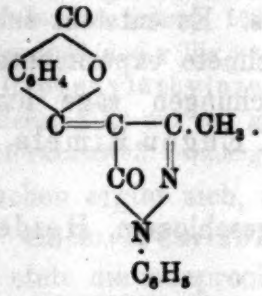
(Vorläufige Mitteilung.)

Wie Schultz und Rohde vor kurzem mitgeteilt haben[1]), entsteht beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon eine gelbe Verbindung, aus der unter Abspaltung eines anscheinend additionell gebundenen Moleküls Phtalsäure ein roter Körper von folgender Zusammensetzung gewonnen werden kann:

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 119 ff. (1913).



Durch Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln wird dieser Körper gespalten in Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethylpyrazolonphtalid.[1]) Das letztere hat, wie schon der Name sagt, folgende Zusammensetzung:



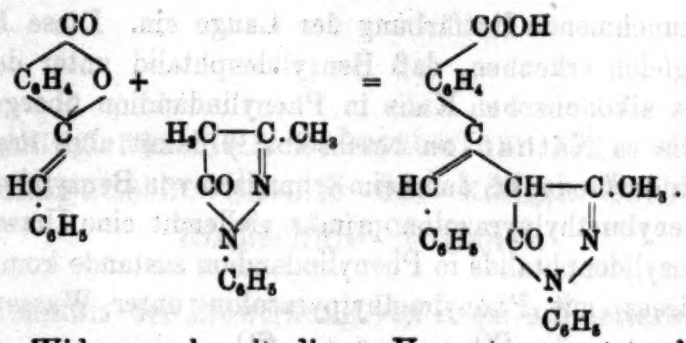
Schmilzt man das Phenylmethylpyrazolonphtalid mit Phenylmethylpyrazolon zusammen, so gelangt man wieder zu dem ursprünglichen Körper mit zwei Pyrazolongruppen.[2])

Für die Beurteilung der Konstitution von Derivaten dieser Substanz war es von Wichtigkeit, eine analoge Verbindung herzustellen, die anstatt des einen der beiden Pyrazolonreste eine andere einfachere Gruppe enthält.

Eine solche Verbindung könnte entstehen, wenn Benzylidenphtalid[3]), das eine dem Phenylmethylpyrazolonphtalid ganz entsprechende Zusammensetzung hat, mit Phenylmethylpyrazolon verschmolzen wird:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 130 (1913).
[2]) Ebenda, S. 135.
[3]) Gabriel, Ber. 18, 3470.

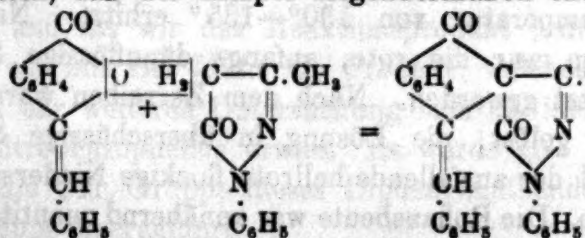


Im Widerspruch mit dieser Vermutung entstand jedoch beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Benzylidenphtalid und Phenylmethylpyrazolon ein roter Körper, der nicht wie das Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon eine Carbonsäure ist, sondern phenolartigen Charakter hat. Das in ätzenden Alkalien mit tiefer Fuchsinfarbe, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösliche Produkt krystallisiert in reinstem Zustand in Nädelchen vom Schmp. 272° und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zeigen, daß seine Bildung unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser stattgefunden hat.

	Berechnet für $C_{28}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden: I	II	III	IV	V
C	79,37	79,30	79,34	79,13	—	— %
H	4,76	5,54	5,13	5,19	—	— „
N	7,41	—	—	—	7,52	7,48 „ .

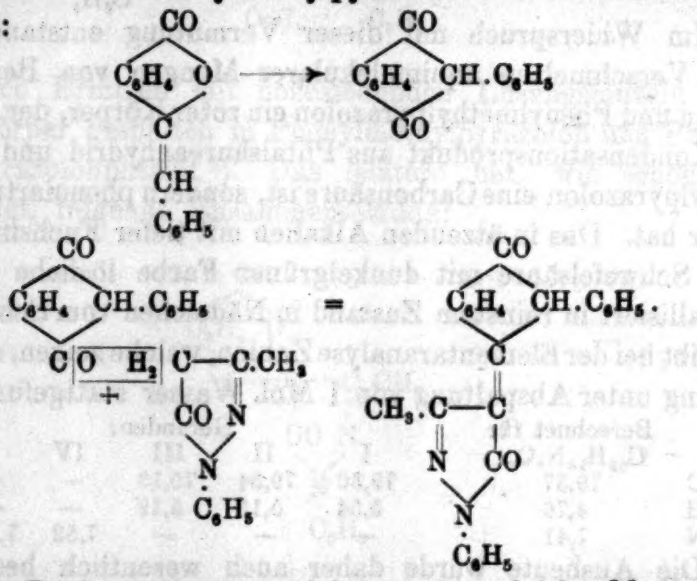
Die Ausbeute wurde daher auch wesentlich besser, als beim Verschmelzen wasserfreies Natriumacetat zugefügt wurde.

Die Bildung eines Oxims und Semicarbazons schien darauf hinzudeuten, daß der Körper folgendermaßen entsteht:



Dann müßte aber der am doppelt gebundenen Kohlenstoff der Benzalgruppe haftende Wasserstoff der Träger der sauren Eigenschaften des Kondensationsproduktes sein. Um in dieser Beziehung einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde versucht, ob sich vielleicht beim Benzylidenphtalid ein, wenn auch schwächer saurer Charakter würde nachweisen lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Suspension von Benzylidenphtalid in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge übergossen. Es trat

rasch zunehmende Rotfärbung der Lauge ein. Diese Färbung ließ sogleich erkennen, daß Benzylidenphtalid unter dem Einfluß des alkoholischen Kalis in Phenylindandion übergegangen war, wie es Nathanson beschreibt;[1]) damit aber ergab sich zugleich der Gedanke, daß beim Schmelzen von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon primär vielleicht eine Umwandlung des Benzylidenphtalids in Phenylindandion zustande kommt, und erst dieses mit Phenylmethylpyrazolon unter Wasseraustritt reagiert:



Zur Prüfung dieser Ansicht wurden gleiche Mengen von Phenylindandion und Phenylmethylpyrazolon (je 25 g) mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumacetat (3 g) im Ölbad auf eine Temperatur von 130°—135° erhitzt. Nach etwa 3—4 Stunden war die rote, anfangs dünnflüssige Schmelze vollständig fest geworden. Nach dem Zerreiben wurde sie in Natronlauge gelöst, die Lösung in überschüssige Salzsäure gegossen und der ausfallende hellrote flockige Niederschlag gut ausgewaschen. Die Rohausbeute war annähernd quantitativ. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz (über 80 % der Theorie) entsprach in jeder Beziehung dem früher durch Zusammenschmelzen von Benzylidenphtalid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen Kondensationsprodukt, so daß dessen Konstitution als Phenylmethylpyrazolonphenylindanon sicher erwiesen ist.

Näheres über diesen interessanten Körper und seine Derivate wird später mitgeteilt werden.

[1]) Ber. 26, 2577.

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der königl. Technischen Hochschule Stuttgart.

Zur Kenntnis der Einwirkung von Brom auf fettaromatische Verbindungen;

von

Hugo Bauer und **Gustav Endres.**

Bei der Einwirkung von Brom auf fettaromatische Verbindungen kann das Brom entweder im Benzolring substituierend wirken oder in der aliphatischen Seitenkette. Für gewöhnlich gilt die Regel, daß in der Kälte die Substitution im Benzolring erfolgt, wogegen in der Hitze Wasserstoffatome der Seitenkette durch Brom ersetzt werden.

Gelegentlich einer anderen Untersuchung lag uns daran, Nitrodiphenylmethane herzustellen, bei welchen Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Brom ersetzt sind. Als wir zu diesem Zwecke auf geschmolzenes p,p-Dinitrodiphenylmethan Brom zutropfen ließen, fand heftige Reaktion unter Entweichen von Bromwasserstoff und Brom statt, gleichzeitig färbte sich die Schmelze unter starker Verharzung intensiv braun, und als wir das Reaktionsprodukt aufarbeiteten, erhielten wir mit viel Mühe ein Produkt, welches bromfrei war und bei der weiteren Untersuchung sich als identisch mit dem p,p-Dinitrobenzophenon erwies. Es wurde also bei dieser Reaktion die CH_2-Gruppe dieses Diphenylmethanderivats in eine CO-Gruppe übergeführt.

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} NO_2.C_6H_4 \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO\,.$$

Durch diese Beobachtung veranlaßt, haben wir die Einwirkung von Brom auch auf andere fettaromatische Verbindungen ausgedehnt, und zwar auf o- und p-Benzylbenzoesäure, auf das Phenylphtalid, die Homophtalsäure und die Phtalidcarbonsäure.

1. p-Benzylbenzoesäure, HOOC. —$CH_2.C_6H_5$.

Die p-Benzylbenzoesäure stellten wir nach Gräbe[1]) durch Reduktion von p-Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoff her, welche man ihrerseits durch Oxydation von dem aus Benzoylchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid erhältlichen Phenyltolylketon gewinnen kann. Diese Oxydation wurde zuerst von Zincke[2]) in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat ausgeführt. Wir benutzten zur Darstellung dieser Säure die Oxydation mit Kaliumpermanganat, welches allerdings in erheblichem Überschuß angewandt werden muß, und erhielten dabei eine Ausbeute von ca. 65% der Theorie an reiner, über das Baryumsalz gereinigter p-Benzoylbenzoesäure.

Die p-Benzylbenzoesäure reagiert nun mit Brom schon in der Kälte. Man braucht sie nur mit überschüssigem Brom in einem Erlenmeyerkölbchen zu übergießen, so findet Bromwasserstoffentwicklung unter mäßiger Erwärmung statt. Das überschüssige Brom wird im Vakuum verdampft und hierauf zur Entfernung von eingeschlossenem Brom wiederholt mit kleinen Mengen Petroläther ausgekocht, während gleichzeitig ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet wird. Ist kein Entweichen von Bromwasserstoff mehr zu bemerken, so wird durch Zusatz von viel Petroläther völlige Lösung herbeigeführt. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystallschuppen ab, welche nach öfterem Umkrystallisieren den Schmp. 218° bis 220° zeigen. Außer Petroläther konnte auch noch Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Alkohol zur Lösung verwendet werden. Die Analyse gab Werte, welche auf eine Tribrom-p-benzylbenzoesäure stimmen.

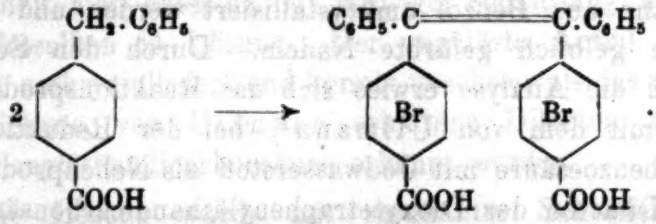
0,1805 g gaben 0,2290 g AgBr.
0,1630 g gaben 0,2047 g AgBr.
0,2135 g gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_9O_2Br_3$.	C 37,41	H 2,00	Br	53,45%.	
Gef.	C 37,92	H 2,5	Br 53,9	53,46%.	

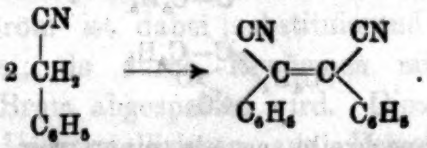
Die Einwirkung von Brom auf Benzylbenzoesäure in der Hitze verlief dagegen in anderer Weise. Hierzu wurden 2,1 g

[1]) Gräbe, Ber. 8, 1054. [2]) Zincke, Ann. Chem. 160, 98.

der Säure mit 1,1 ccm Brom, welches in Glaskügelchen eingeschmolzen war, in ein Bombenrohr eingeschlossen. Vor der Erwärmung wurde durch Aufstoßen der Röhre das Glaskügelchen zertrümmert und dann die Röhre möglichst rasch auf 110° bis 120° erhitzt und 3—4 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, wobei unter starkem Druck Bromwasserstoff entwich. Der zum Teil verschmierte Röhreninhalt wurde so lange mit kleinen Mengen Petroläther am Rückflußkühler ausgekocht, als noch ein Entweichen von Bromwasserstoff beobachtet werden konnte. Der dabei verbleibende Rückstand wurde in heißem Benzol gelöst, aus welcher Lösung beim Erkalten feine Nädelchen auskrystallisierten. Die Substanz war bromhaltig und durch ihr Verhalten gegen Soda und Ammoniak als Säure charakterisiert, sie hat sich durch ihre Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung als eine Dibromtetraphenyläthendicarbonsäure erwiesen:



Ihre Bildung ist also ein Analogon zu derjenigen des Dicyanstilbens aus Benzylcyanid bei der Einwirkung von Brom.



Gleichzeitig mit der Verkettung hat aber auch noch eine Bromsubstitution in einem der beiden Benzolkerne stattgefunden.

Die erhaltene Säure ist in Alkohol, Eisessig und Xylol löslich und zeigt den Schmp. 260°—262°.

0,165 g gaben 0,1074 g AgBr.
0,1860 g gaben 0,4152 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.

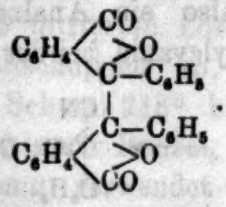
Ber. für $C_{28}H_{18}O_4Br_2$.	C	58,00	H	3,1	Br 27,8 %
Gef.	C	57,60	H	3,44	Br 27,70 „ .

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzollösung ergab:

Angewandte Lauge 0,1968 g. Gewicht des Lösungsmittels 27,96 g. Siedepunktserhöhung 0,03°. Mol. gef. 626, ber. 580.

2. α-Phenylphtalid, $C_6H_4\begin{cases}CH.C_6H_5\\ O\\ CO\end{cases}$.

Das Phenylphtalid wurde nach der Vorschrift von Ullmann[1]) durch Reduktion der Benzoylbenzoesäure mit Zink in Eisessiglösung hergestellt. Eine Einwirkung von Brom auf dasselbe in der Kälte findet nicht statt; wenn jedoch Phenylphtalid mit der berechneten Menge Brom mehrere Stunden lang bei 120° im Einschmelzrohr erhitzt wird, so findet eine Einwirkung statt. Beim Öffnen der Röhren entweicht Bromwasserstoff, der Röhreninhalt zeigt starke Verharzung. Auch hier mußte zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zuerst mit kleinen Mengen Petroläther ausgekocht werden, bis aller Bromwasserstoff, der von der harzigen Masse sehr hartnäckig zurückgehalten wird, entfernt ist. Der verbleibende Rückstand konnte dann aus Benzol umkrystallisiert werden und bildete sehr feine gelblich gefärbte Nadeln. Durch den Schmelzpunkt und die Analyse erwies sich das Reaktionsprodukt als identisch mit dem von Ullmann[1]) bei der Reduktion der o-Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoff als Nebenprodukt erhaltenen Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure:



Ullmann beschreibt es als einen rein weißen Körper, wir konnten demselben aber stets nur, selbst bei öfterem Umkrystallisieren oder Sublimieren, in grünlichen oder gelblichen Krystallnadeln oder Schuppen erhalten. Doch konnte diese geringe Färbung noch von Spuren von Verunreinigungen herrühren, welche nur sehr schwer zu entfernen sind, was in anbetracht des stark verharzten Reaktionsproduktes leicht möglich ist. Für die Reaktion selbst ist eine Temperatur von 110° unbedingt nötig, denn wenn man nicht so stark erhitzt,

[1]) Ullmann, Ann. Chem. 291, 23.

so findet keine Einwirkung statt, die Ausbeute selbst an diesem Produkt ist schlecht.

0,1585 g gaben 0,4660 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{18}O_4$.	C	80,38	H	4,30 %
Gef.	C	80,18	H	4,30 „ .

Die Bromeinwirkung hat also hier zu einer Verkettung von Phenylphtalidresten geführt, ohne daß eine Substitution im Benzolkerne stattgefunden hat.

3. o-Benzylbenzoesäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases}$.

Im Gegensatz zu dem Phenylphtalid wirkt Brom auf o-Benzylbenzoesäure schon in der Kälte ein. Übergießt man diese Säure mit Brom in der Kälte und verarbeitet das entstandene Produkt in der bei der p-Benzylbenzoesäure angegebenen Weise, so erhält man kein einheitliches Produkt. Behandelt man dasselbe mit wäßriger Sodalösung, so geht ein Teil desselben in Lösung. Der ungelöste Anteil wurde aus Benzol umkrystallisiert und konnte unschwer als das oben schon beschriebene, von Ullmann erhaltene Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure erkannt werden.

Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dadurch eine Säure abgeschieden, welche sich auf Grund der Analyse als eine Brombenzylbenzoesäure erwies. Das Brom ist dabei substituierend in den Benzolkern eingetreten, da durch Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge kein Brom abgespalten wird. Diese Säure schmilzt nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 137° bis 138°.

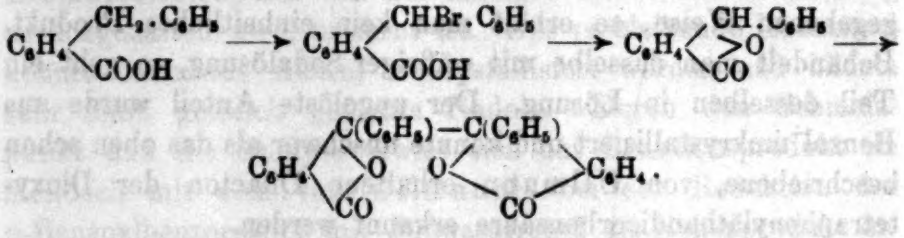
0,1787 g gaben 0,1154 g AgBr.
0,1087 g gaben 0,1087 g AgBr.
0,241 g gaben 0,5088 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

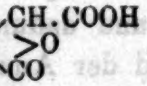
Ber. für $C_{14}H_{11}O_2Br$.	C	57,73	H	3,78	Br 27,50 %.
Gef.	C	57,57	H	3,78	Br 27,48 27,50 %.

Läßt man die Einwirkung von Brom im Einschmelzrohr bei 110° bis 120° erfolgen, so läßt sich aus dem stark verschmierten Reaktionsprodukt in gleicher Weise, wie bei dem aus Phenylphtalid erhaltenen, nur ein bromfreier Körper

isolieren, welcher sich wiederum als das Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure entpuppte.

Es hat bei der ganzen Reaktion den Anschein, als ob bei der Einwirkung in der Hitze in der Hauptsache nur das Dilacton entsteht, wogegen in der Kälte die Bromierung im Benzolkerne erfolgt, daß aber diese letztere Einwirkung unter solcher Wärmeentwicklung vor sich geht, daß ein anderer Teil der o-Benzylbenzoesäure in gleicher Weise reagiert, wie bei der direkten Einwirkung in der Hitze. Die Bildung des Dilactons läßt sich wohl so erklären, daß als erste Reaktionsphasee ein α-Brombenzylbenzoesäure angenommen werden kann, welche als γ-Halogensäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Phenylphtalid übergeht, welches seinerseits mit weiterem Brom in der bekannten Weise unter Bildung des Dilactons reagiert.



4. Phtalidcarbonsäure,  .

Die Phtalidcarbonsäure wurde nach der Vorschrift von Gräbe[1]) durch Reduktion der Phtalonsäure mit Zink und Salzsäure hergestellt. Brom wirkt auf dieselbe in der Kälte nicht ein, wir erhitzten deshalb dieselbe mit Brom im Bombenrohr auf 120°. Beim Öffnen der Röhre entwich unter starkem Druck Bromwasserstoff, das Reaktionsprodukt war mehr oder weniger verschmiert, es zeigte ein strahliges Gefüge und war zum Teil in den oberen Teil der Röhre hinaufsublimiert. Durch anhaltendes Kochen mit Petroläther wurde der eingeschlossene Bromwasserstoff entfernt und das in diesem unlösliche Reaktionsprodukt aus Äther umkrystalli-

[1]) Gräbe und Trümpy, Ber. 31, 369.

siert. Dasselbe war bromfrei, schmolz unter teilweiser Sublimation bei 118° bis 120°.

Das Aussehen des Sublimates, der Schmelzpunkt und die Analyse ließen auf das Vorliegen von Phtalsäureanhydrid schließen. Zur weiteren Kennzeichnung wurde noch das Anilinsalz der Phtalsäure herangezogen; auch hier war zwischen dem aus dem Reaktionsprodukte erhaltenen und dem aus reiner Phtalsäure erhaltenen Präparat völlige Übereinstimmung zu konstatieren.

Da bei der Bildung von Phtalsäureanhydrid aus der Phtalidcarbonsäure die COOH-Gruppe zur Abspaltung kommt, so mußte beim Öffnen der Röhren neben Bromwasserstoff auch CO_2 entweichen. Der Nachweis der Kohlensäure gelang dadurch, daß man die Röhren erst in einer Kältemischung erkalten ließ, dann über die Capillare einen Gummischlauch zog, welcher mit einer mit konzentrierter Barytlauge gefüllten Waschflasche in Verbindung stand, und jetzt die Capillare abbrach. Es war dann eine starke Bildung von Baryumcarbonat zu beobachten.

Wir suchten in erster Linie eine Abspaltung der Kohlensäure bei dieser Reaktion zu verhindern und ließen daher Brom auf den Phtalidcarbonsäuremethylester einwirken. Doch hat sich auch hier als einziges faßbares Reaktionsprodukt nur Phtalsäureanhydrid iselieren lassen. Es scheint eben der zuerst entstandene Bromwasserstoff verseifend auf den Ester eingewirkt zu haben.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Silbersalz der Phtalidcarbonsäure mit Brom im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Das Resultat war aber auch hier wieder dasselbe, es konnte nur Phtalsäureanhydrid erhalten werden.

5. Homophtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2.COOH\\COOH\end{cases}$.

Die Homophtalsäure wurde durch Reduktion der Phtalonsäure mit Jodwasserstoff nach Gräbe[1]) hergestellt und durch Kochen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt. Eine

[1]) Gräbe u. Trümpy, Ber. 31, 375.

Einwirkung von Brom auf die freie Säure und auf ihr Anhydrid in der Kälte war nicht zu beobachten. Erhitzt man aber die Homophtalsäure mit Brom im geschlossenen Rohre auf 120°, so ist an dem starken Auftreten von Bromwasserstoff beim Öffnen der Röhre schon zu bemerken, daß eine Einwirkung stattgefunden hat. Die Isolierung des entstandenen Produktes bereitet wegen der verschmierenden Beimengungen große Schwierigkeit. Merkwürdigerweise ist auch hier, wie bei der Phtalidcarbonsäure, als einziges faßbares Produkt nur Phtalsäureanhydrid zu erhalten, welches durch Überführung in das Anilinsalz der Phtalsäure eindeutig nachgewiesen werden konnte. Zu demselben Resultate sind wir auch gekommen, als wir das Anhydrid der Homophtalsäure und ihren neutralen Methylester der Einwirkung von Brom bei 120° im Bombenrohre unterzogen.

Die Bromierung der fettaromatischen Verbindungen verläuft eben in gewissen Fällen nicht in einfacher Reaktion, die primär entstandenen bromhaltigen Verbindungen zersetzen sich wohl infolge der erhöhten Temperatur, sodaß in sekundärer Reaktion bromfreie Produkte entstehen. Besonders kompliziert erscheinen diese sekundären Reaktionen bei der Phtalidcarbonsäure und der Homophtalsäure, wobei neben Bromwasserstoffabspaltung auch noch eine solche von Kohlendioxyd stattfindet.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 105.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.